

Chemisches Zentralblatt.

1930 Band I.

Nr. 2.

8. Januar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Fritzmann, *Chemische Nomenklatur anorganischer Verbindungen*. Einleitender Bericht von der 5. MENDELEJEV-BUTLEROW-Tagung. In einer krit. Betrachtung der russ. chem. Nomenklatur wird auf ihre vielen Mängel hingewiesen (insbesondere bei der Benennung komplexer Verbb.), welche eine grundlegende Reform notwendig machen. Es werden deutsche (ROSENHEIM u. KOPPEL, WERNER, STOCK, Nomenklaturkommission 1925) und französ. (BOURJON) Nomenklaturesysteme wie auch russ. Vorschläge (Kommission 1928) angeführt. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. Nr. 3. 3—44. 1929. Beilage.) ANDRUSSOW.

A. Ch. Bork, *Zur Frage der Nomenklatur anorganischer Verbindungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Es werden die Vorzüge der STOCK-WERNERschen Nomenklatur hervorgehoben. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. Nr. 3. 45—52. 1929. Beilage.) ANDRUSSOW.

A. P. Ssenezow, *Zur Frage der Reform der russischen chemischen Nomenklatur*. (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1929. I. 717.) Es wird auf die Vorschläge der Nomenklaturkommission der Deutschen Chem. Gesellschaft 1925, wie der Tagungen in Washington (1926) u. Warschau (1927) hingewiesen, u. die Annäherung der russ. Nomenklatur an die internationale gefordert. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. Nr. 3. 53—55. 1929. Beilage.) ANDRUSSOW.

E. W. Alexejewski, *Zur Frage der russischen chemischen Nomenklatur im Gebiet der Adsorptionserscheinungen*. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. Nr. 3. 56. 1929. Beilage.) ANDRUSSOW.

Paul Remy-Cenneté, *Über die Dissoziation des Calciumhydrids CaH_2* . Vf. untersucht, ob CaH_2 in der Hitze dissoziiert (KRAUS u. HURD, C. 1924. I. 2770) oder ob das Metall mit dem H_2 eine Reihe fester Lsgg. bildet, deren gemessener Dampfdruck eine Funktion der überschüssigen Ca-Menge ist (HÜTTIG u. BRODKORB, C. 1926. II. 2283). — Die Schwierigkeiten der Dampfdruckmessung, die durch Wegdestillieren des Ca u. Absetzen an k. Stellen der App. entstehen, umgeht Vf. auf folgende Weise: Ein eisernes Rohr ist an einem Ende mit einer 0,2 mm dicken Eisenplatte verschlossen. Diese wirkt als semipermeable Membran, die in Rotglut H_2 , aber nicht Ca-Dampf durchläßt u. so eine leichte Messung des Druckes zuläßt. Das für den Vers. beschickte Eisenrohr wird in einem Porzellanrohr elektr. geheizt. Die bei 860° C ausgeführten Verss. ergeben, daß die Dampfdrucke bis zu einer Grenze (48 Millimol Ca auf 1 g CaH_2) unabhängig von der Menge des zugefügten Metalls sind (vgl. dagegen EPHRAIM u. EDUARD, C. 1922. III. 420). Die Dampfdrucke wachsen gleichmäßig mit der Temp.:
Temp. in °C: 815 860 880 890 905 915 925 940 950 965 970
Dampfdruck in mm: 32 78 116 146 190 256 328 430 560 711 (750 extrap.).

Die Abweichung dieser Werte von den durch MOLDENHAUER u. ROLL-HANSEN bestimmten (C. 1913. II. 480) erklärt sich wenigstens teilweise aus der Verschiedenheit der Temp.-Messung. Vf. maß die Temp. im Innern des Rohres, MOLDENHAUER u. ROLL-HANSEN außerhalb u. korrigierten nur um 10°. Vf. schließt aus den Verss. Ergebnissen, daß es sich bei CaH_2 um therm. Dissoziation handelt (vgl. KASSNER, u. STEMPER, C. 1929. II. 1514). (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 579—81. 14/10. 1929.) LORENZ.

Motoo Watanabe, *Über das Gleichgewicht bei der Reduktion von Silbersulfid durch Wasserstoff*. Vf. mißt zwischen 453 u. 704° das Gleichgewicht zwischen kub. Ag_2S u. H_2 , indem er das abstreichende Gas analysiert. $k_p = p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}$ sinkt regelmäßig von 0,334 auf 0,303; $\log K_p = 125,44/T - 0,6449$. Die freie Energie der Rk. $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{rhomb.}} + \text{H}_2 = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$ ist bei 25° 1256 cal., die von $2\text{Ag} + \text{S}_{\text{rhomb.}} = \text{Ag}_2\text{S}_{\text{rhomb.}}$ — 9096; die Wärmetönung dieser Rk. 5137 cal.; $\text{S}_{\text{rhomb.}} \rightarrow \text{S}^-$ entspricht 0,49 V. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 85—86. Sept. 1929. Tokyo, Res. Inst.) W. A. ROTH.

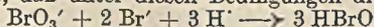
G. Bredig, S. R. Carter und M. Enderli, *Über das Gleichgewicht der Kohlendioxydabspaltung aus Ameisensäure und ihr Potential.* So wie bekanntlich Ameisensäure katalyt. in $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ zerlegt werden kann, kann sie auch aus diesen Komponenten aufgebaut werden. Die Lage des Gleichgewichts bei Verwendung von fl. W. u. Pd-Mohr als Katalysator wird von Vff. nunmehr bei Drucken von 61—117 at u. 20—90° gemessen. Aus der Konstanten dieses Gleichgewichts u. der der Wassergask. ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) läßt sich die Konstante der Rk. $\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ errechnen, die mit dem von BRANCH (C. 1916. I. 361) für die Rk. gemessenen Wert befriedigend übereinstimmt. — Aus den gleichfalls von Vff. gemessenen Dampfdrucken wss. Ameisensäurelsgg. konnte ferner die Konstante der Rk. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOOH}$ bzw. $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCOOH}$ auch in der Gasphase ermittelt werden, sie stimmt mit dem aus obigen 3 Konstanten errechneten Wert überein. — Das Normalpotential der Bldg. wss. HCOOH aus CO_2 (unter Atmosphärendruck) in einer 1-n-H⁺-Ionenlsg. ist bei 20° —0,12, bei 90° —0,18 Volt. (Monatsh. Chem. 53/54. 1023—30. Okt. 1929. Karlsruhe, Techn. Hochsch., Inst. für Physik. Chemie u. Elektrochemie.) BERGMANN.

P. A. Bond und W. R. Stephens, *Systeme, die von gewissen Tetrahaliden gebildet werden.* (Vgl. C. 1926. I. 2770.) Es wird die Löslichkeit von SiCl_4 , TiCl_4 u. ZrCl_4 in fl. SO_2 bestimmt. Bei den ersten beiden Systemen handelt es sich — wenn man von den Gemischen mit nahezu 100% SiCl_4 u. TiCl_4 absieht — um 2 fl. Phasen, deren Lösungstemp. in Abhängigkeit von der Konz. über das gesamte Konz.-Bereich durch direkte visuelle Beobachtung ermittelt wird. — Zur Best. der Löslichkeit von ZrCl_4 bei 0, 10 u. 20° wird eine verhältnismäßig einfache Apparatur angegeben, um Löslichkeitsmessungen in sehr flüchtigen Lösungsm. oberhalb ihres Kp. ausführen zu können. Läßt man aus diesen Lsgg. das SO_2 bei Zimmertemp. u. atm.-Druck verdampfen, so bleibt ein Rückstand der Zus. $\text{ZrCl}_4 \cdot \text{SO}_2$. — Die gewonnenen Löslichkeitskurven werden mit den sonstigen Eig. der untersuchten Verbb. — Polarität, innerer Druck usw. — verglichen. Sie ordnen sich in die allgemeine HILDEBRANDSche Theorie (Solubility, New York 1924) ein. Über ZrCl_4 läßt sich wenig sagen, da man hier die in Frage kommenden Größen nicht kennt. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2910—22. Okt. 1929. Iowa City [Iowa], Staats-Univ.) KLEMM.

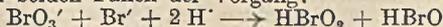
H. Damianovich, *Die Aktivierungsenergie der isokinetischen Reaktionen.* Vff. stellt tabellar. die Aktivierungsenergien E in cal für die bimolekularen Rk. von N_2O , HJ u. Cl_2O bei 683 bzw. 487 bzw. 111° zusammen u. findet ziemlich Konstanz des Quotienten E/T (im Mittel 5753 cal/Grad) bei den aus der Stoßzahl berechneten E -Werten, eine geringere Konstanz bei den direkt bestimmten E -Werten. Diese Feststellung gilt zunächst nur für eine bestimmte Rk.-Geschwindigkeit (0,0914 Mol./22,4 l-Min.). (Gazz. chim. Ital. 59. 568—70. Aug. 1929. Buenos Aires, Physik.-chem. Lab. d. Naturw. Fak.) R. K. MÜLLER.

H. C. Ramsperger, M. E. Nordberg und R. C. Tolman, *Die Zersetzungsgeschwindigkeit von Stickstoffpentoxyd bei mäßig niedrigen Drucken.* Die Ergebnisse der Unterss., die sich mit der Zers.-Geschwindigkeit von N_2O_5 bei sehr kleinen Drucken beschäftigen, sind, wie eine Literaturübersicht zeigt, außerordentlich widersprechend. Vff. untersuchen diese daher erneut bei etwa 31, 37 u. 42° u. Drucken zwischen 0,19 u. 2 mm. Um den Einfluß von Adsorption durch ausgefrorenes N_2O_4 bzw. die Glaswand zu eliminieren, wird der Rk.-Grad durch Messung des Gesamtdruckes bestimmt (verbessertes „Tick“-Manometer nach SMITH u. TAYLOR, C. 1924. II. 1714), u. ferner ein sehr großes Rk.-Gefäß (45 l) benutzt, das nur ausgewischt, nicht aber mit Fl. ausgespült wurde. Die Oberfläche wurde durch Erhitzen im Vakuum gereinigt; u. vor jeder Messung wurde N_2O_5 in das Gefäß gebracht, um die Oberfläche zu sättigen. Die gefundenen Konstanten stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den von DANIELS u. JOHNSTON bei hohen Drucken bestimmten überein. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 453—59. Juni 1929. California Inst. of Techn.) KLEMM.

Friedrich Pollak, *Die Kinetik der Reaktion zwischen Bromsäure und Bromwasserstoffsäure.* Es wurde das System Bromsäure-Bromwasserstoff-Phenol in wss. Lsg. untersucht u. festgestellt, daß unter diesen Bedingungen die Rk.:



mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft. Sie ist ein Teilvorgang der bei Abwesenheit von Phenol stattfindenden Rk.: $\text{BrO}_3' + 5 \text{Br}' + 6 \text{H}' \longrightarrow 3 \text{Br}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$. Dies geht daraus hervor, daß in beiden Fällen der Vorgang:



die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt. Es ist nicht nur das Zeitgesetz dasselbe,

sondern auch der Zahlenwert des Geschwindigkeitskoeffizienten. Zwischen Bromsäure u. Phenol findet eine direkte Oxydations-Red.-Rk. statt nach dem Zeitgesetz:

$$-d[\text{BrO}_3^-]/dt = z[\text{BrO}_3^-][\text{Phenol}][\text{H}^+].$$

Der Zahlenwert der Konstanten z ist bei 25° zu $3,2 \cdot 10^{-2}$ gefunden worden. Diese Rk. verläuft über den Zwischenkörper HBrO_2 , durch den sie bei Ggw. von HBr mit der ersten gekoppelt wird. (Monatsh. Chem. 53/54. 914—25. Okt. 1929. Wien, Univ.)

WRESCHNER.

W. Oostveen, *Notiz über die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Jodid- und Persulfationen*. KING u. JETTE (vgl. C. 1929. I. 3062) haben an den Arbeiten von VON KISS (vgl. z. B. C. 1929. II. 1374) Kritik geübt; im Einvernehmen mit KING bemerkt Vf. hierzu: 1. Nach Verss. in Amsterdam an werden die Ergebnisse von KING u. JETTE bestätigt. 2. Die früher von VON KISS benutzte unkorrekte Formel wird zwar neuerdings nicht mehr benutzt, dagegen wird immer noch mit einer unkorrekten J_2 -Konstanten gerechnet. 3. Es ist fraglich, wie groß der Neutralsalzeffekt auf das J_2 -Gleichgewicht ist. 4. Das von keinem der Autoren berücksichtigte Gleichgewicht $\text{H}_2\text{O} + J_2 = \text{HJO} + J^- + \text{H}^+$ dürfte in der Rk. keine Rolle spielen. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 697. 15/7. 1929. Amsterdam, Univ.)

KLEMM.

Joel H. Hildebrand, *Intermolekulare Kräfte in Flüssigkeiten*. Die Energie einer Fl. wird als Summe der therm. u. der (näherungsweise temperaturunabhängigen) Volumenergie angesetzt; diese wird in Analogie zur BORNschen Gittertheorie aus dem Potential anziehender u. abstoßender Zentralkräfte zusammengesetzt. In ihren Ausdruck gehen an Konstanten die 2 empir. Exponenten der Potentiale, ein Proportionalitätsfaktor u. das Volumen bei verschwindendem äußeren u. therm. Druck ein; dasselbe Nullvolumen nimmt die Fl. immer dann ein, wenn der therm. gleich dem äußeren Druck ist. Seine Best. kann unabhängig von den übrigen Konstanten vorgenommen werden. Die Volumabhängigkeit der Energie wird aus experimentellen Daten für *A.* unter Verwendung einer thermodynam. Beziehung berechnet. Das daraus gefundene Nullvolumen stimmt mit dem Molvolum bei hohen Drucken überein. Dieselbe Rechnung wird mit guter Übereinstimmung an *Hg* ausgeführt. Die Theorie des Vfs. fordert Temp.-Unabhängigkeit eines Ausdrucks, der durch Multiplikation des Volumkoeffizienten der Energie mit dem Quadrat des Volumens erhalten wird. Diese Forderung ist bei C_6H_6 , CCl_4 , CHCl_3 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, CS_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ u. CH_3OH näherungsweise erfüllt. — Aus der Verdampfungswärme werden für CCl_4 , C_7H_{16} , C_6H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, CHCl_3 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, CS_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, CH_3OH u. *Hg* die Exponenten der Potentialausdrücke ermittelt. Sie liegen bei nichtpolaren Moll. in der Nähe des für Quadrupole bei polaren Moll. für Dipole zu erwartenden Wertes. An *A.* wird der Vergleich der aus diesen Konstanten berechneten Energievolumkurve mit der experimentellen in weitem Bereich der Drucke durchgeführt; die Übereinstimmung ist gut. (Physical Rev. [2] 34. 984—93. 15/9. 1929. Berkeley, Univ. of California.)

EISENSCHITZ.

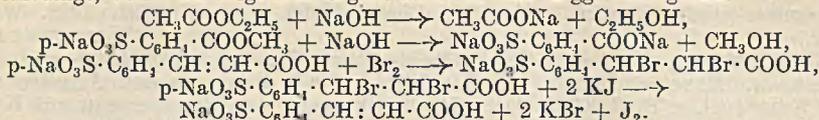
F. Haber, *Vier Bemerkungen über heterogene Katalyse*. Die einleitende Ansprache des Sitzungsleiters bei der Tagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Berlin 1929 weist zunächst die Bedeutung katalyt. Vorgänge für die deutsche Wirtschaft auf (Chlor darst. nach DEACON, Kontaktschwefelsäureerzeugung, Fethärtung, Ammoniakdarst. usw.), skizziert darauf die histor. Entw. der wissenschaftlichen Erforschung der Katalyse u. kennzeichnet den augenblicklichen Stand der Frage durch die starke Beeinflussung, die sie durch Einsicht über die Lage der Moleküle in katalyt. wirksamen Schichten u. aus wellenmechan. Überlegungen erfahren hat. (Ztschr. Elektrochem. 35. 533—35. Sept. 1929. Berlin-Dahlem.)

PIETSCH-WILCKE.

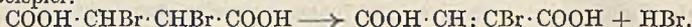
Max Bodenstein, *Die Rolle der Gefäßwand bei Gasreaktionen*. Bei allen homogenen Gasrkk. spielt der katalyt. Einfluß der Gefäßwand eine Rolle durch Absorption der Reaktionsteilnehmer, die erstens von dem Material u. der relativen Größe der Gefäßwand u. zweitens vom Reaktionstyp abhängt. Bei der Zers. von SbH_3 oder der Bldg. von SO_3 aus SO_2 beispielsweise wirkt die Gefäßwand positiv katalyt., indem sie die reagierenden Gase absorbiert u. dadurch ihre Aktivierungswärme herabsetzt. — Bei der Rekombination der Atome von Brom, Chlor oder Wasserstoff nimmt die Wand die freierwerdende Energie auf u. macht die entstehenden Moleküle erst dadurch stabil. — In Fällen von Kettenrk., wie sie unter anderem bei der Bldg. von HBr , bei der Verbrennung von Heizgasen, von Wasserstoff, Kohlenoxyd, KW-stoffen, Schwefeldampf oder Phosphordampf vorliegen, kann die Gefäßwand sowohl befördernd wie hemmend wirken. Die Hemmung beruht darauf, daß die Wand die beim ersten Akt der Umsetzung entstehenden instabilen Zwischenprodd. adsorbiert u. dabei in reaktionsträge

Stoffe verwandelt. (Ztschr. Elektrochem. 35. 535—39. Sept. 1929. Berlin, Phys.-Chem. Inst. d. Univ.) PIETSCH-WILCKE.

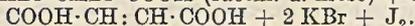
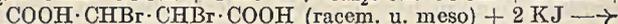
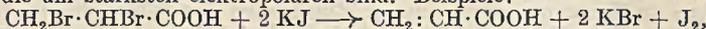
H. R. Kruyt, *Molekulare Orientierung in der Adsorptionsschicht und heterogene Katalyse*. Adsorptionskohle, die zahlreiche Rkk., besonders solche in der Gasphase, beschleunigt, wirkt bei folgenden organ. Rkk. in wss. Lsgg. verzögernd:



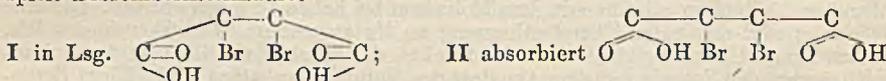
Die Erklärung ist nach Ergebnissen von J. LANGMUIR u. W. D. HARKINS darin zu suchen, daß die am stärksten elektropositiven Gruppen — im Falle 2—4 die NaSO_3 -Gruppe — der Lsg. zugewandt sind, während die Rk. an den abgewandten Gruppen der Molekel angreifen sollte. Im allgemeinen wirkt Kohle auch dadurch reaktionsverlangsamend, daß sie die reagierenden Stoffe durch Adsorption in ihrer Beweglichkeit hemmt. Diese Wrkg. tritt besonders bei monomolekularen Rkk. in Erscheinung, bei denen die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens von Molekülen keine Rolle spielt. Beispiel:



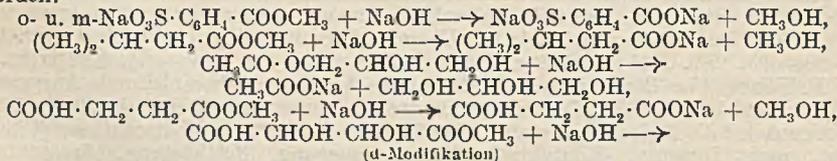
Diese hemmende Wrkg. wird verdeckt, wenn die reagierenden Molekülgruppen zugleich die am stärksten elektropolaren sind. Beispiele:



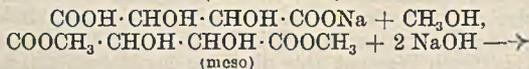
Diese Rkk. werden durch Kohle stark beschleunigt. Dasselbe ist der Fall, wenn die reagierenden Gruppen durch die Adsorption in eine günstige Lage kommen. Beispiel: Dibrombernsteinsäure:



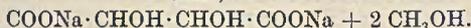
Im ersten Falle ist die Molekel als ziemlich geschlossen zu denken, im zweiten Falle sind die Br-Atome einer Rk. viel leichter zugänglich als im ersten. Günstige Orientierungsverhältnisse liegen offenbar auch bei der Inversion von Rohrzucker durch HCl u. bei den Verseifungen folgender Ester vor, die sämtlich durch Kohle katalysiert werden:



(d-Modifikation)



(meso)



Die Orientierungstheorie wird weiterhin durch einige von FREUNDLICH, BJERCKE, WARBURG, VAN DUIN u. BARTELL untersucht, durch Kohle, Fe, SnO_2 oder Silicagel, katalysierte Rkk. bestätigt. (Ztschr. Elektrochem. 35. 539—42. Sept. 1929. Utrecht.) PIETSCH-WILCKE.

E. Pietsch, A. Kotowski und G. Berend, *Experimenteller Nachweis der Adlineation durch topochemische Reaktionen*. (Ztschr. Elektrochem. 35. 582—86. Sept. 1929. Berlin, Phys.-Chem. Inst. d. Univ. — C. 1929. II. 2294.) PIETSCH-WILCKE.

Georg-Maria Schwab und Hildegard Schmidt, *Neuere Messungen über katalytischen Ammoniakzerfall*. (Ztschr. Elektrochem. 35. 605—07. Sept. 1929. München. — C. 1929. II. 1126.) PIETSCH-WILCKE.

Heinrich Wieland und Wilhelm Franke, *Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge*. XVIII. Weitere Versuche über die Aktivierung des Hydroperoxyds durch Eisen. (XVII. Mitt. vgl. C. 1929. II. 3098.) Die C. 1927. II. 1658 referierten Verss. über die Aktivierung von H_2O_2 durch Fe-Salze gegenüber organ. Stoffen werden

auf anorgan. Substrate (*Arsenit, Phosphit, Hypophosphit*) ausgedehnt, die inzwischen auf ihr Verh. gegen durch Eisen aktivierten Sauerstoff untersucht wurden (C. 1928. II. 961). Im gleichen Zusammenhang wurden einige Verss. mit *Linolensäure* ausgeführt. — Die Verss. ergeben in Erweiterung der früheren Befunde, daß Fe^{II} das H_2O_2 in einem Maße aktiviert, das weit über die Leistungen eines primär anzunehmenden Eisenperoxyds hinausgeht. Am deutlichsten zeigt sich dies beim *Phosphit* u. bei der früher untersuchten *Ameisensäure*. Fe^{III} vermittelt die Oxydation dieser Substrate auch nicht in Spuren, dagegen aktiviert Fe^{II} in weniger als 30 Sek. soviel H_2O_2 , daß ca. 10 Äquivalente für die Oxydation verfügbar werden; dann kommt die Rk. zum Stillstand, ebenso wie in Fe^{III} -haltigen Lsgg. keine Rk. erfolgt. Solange die Oxydation in Gang ist, läßt sich in den Ansätzen mit Ameisensäure Fe^{II} neben H_2O_2 nachweisen. Nach Ansicht der Vff. kann das System mit dem hohen Aktivierungsvermögen kein Eisenperoxyd sein. Ein Peroxyd Fe_2O_3 , z. B. (MANCHOT u. LEHMANN, C. 1928. II. 2043) könnte zwar die untersuchten Verbh. rasch oxydieren, es würden aber pro Atom Fe nur 2 äquivalente Sauerstoffe verfügbar, da bei der Red. des Peroxyds zweifellos Fe^{II} entsteht, das im vorliegenden Fall unwirksam ist. Vff. nehmen entsprechend ihrer früheren Auffassung an, daß Fe^{II} sich z. B. mit Ameisensäure zu einem dissoziierbaren Komplex von vorläufig unbekannter Zus. zusammenschließt, in dem die H-Atome der Ameisensäure derart gelockert sind, daß sie H_2O_2 hydrieren können. Durch Oxydation des bei der Dissoziation auftretenden Fe^{II} verschwindet der Komplex u. die Rk. kommt zum Stillstand. Hierdurch erklärt sich die überaus starke „Aktivierung“ des H_2O_2 , die in Wirklichkeit eine beschleunigte Dehydrierung des Substrats ist; sie erreicht bei H_3PO_2 einen Betrag von über 50 Äquivalenten. Das Maß der Aktivierung hängt von der Festigkeit des Fe^{II} -Komplexes, von der Geschwindigkeit der Rk. $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{XH}_2] + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} + \text{X} + 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{XH}_2 = \text{Substrat}$) u. von der Geschwindigkeit der Komplexbldg. ab. Die Rk. erhält katalyt. Charakter, wenn Bedingungen vorliegen, unter denen auch bei Ggw. von H_2O_2 Fe^{III} teilweise zu Fe^{II} reduziert werden kann. Dies ist der Fall bei Dioxymaleinsäure, HAsO_2 u. H_3PO_2 , aber nicht bei Ameisensäure u. H_3PO_3 . Die von MANCHOT u. LEHMANN (l. c.) für die katalat. Funktion des Fe^{III} verantwortlich gemachte Rk. $2\text{Fe}^{\text{III}} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{\text{II}} + \text{O}_2 + 2\text{H}^+$ kommt für die Erklärung solcher Vorgänge nicht in Betracht. Auch die von GOLDSCHMIDT, ASKENASY u. PIERROS (C. 1928. I. 1491) entwickelte Auffassung des Rk.-Mechanismus ist abzulehnen; die Verss. dieser Autoren stehen nicht im Widerspruch mit der Theorie der Vff.

Versuche. Arsenige Säure. Die Ansätze enthalten NaAsO_2 , FeSO_4 , H_2SO_4 u. H_2O_2 bzw. NaAsO_2 , Eisenalaun u. H_2O_2 . Zu Beginn der Verss. ist Fe^{II} stark überlegen; innerhalb $\frac{1}{2}$ Min. macht 1 Atom Fe^{II} 13 Moll. H_2O_2 verfügbar. Eine solche Aktivierung wurde bei organ. Substanzen nur selten erreicht. Nach dem Abklingen dieses „Primärstoßes“ ist zwischen Fe^{II} u. Fe^{III} kein Unterschied mehr. — *Phosphorige Säure.* Die Ansätze enthalten H_3PO_3 , $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ u. H_2O_2 bzw. H_3PO_3 , Eisenalaun u. H_2O_2 . Fe^{III} ist katalat. u. peroxydat. völlig unwirksam. Beim Primärstoß werden 10–12 H_2O_2 pro Atom Fe^{II} aktiviert; dieser Vorgang ist innerhalb $\frac{1}{2}$ Min. zu Ende, von da ab verhalten sich Fe^{II} u. Fe^{III} gleich. Zusatz von *Dioxymaleinsäure* bewirkt keine Erhöhung des Aktivierungsgrades. Der Primärstoß ist von der Konz. des H_2O_2 nur wenig abhängig u. zwar im entgegengesetzten Sinn. Der Übergang von komplex gebundenem, aktivierungsfähigem Fe^{II} in Fe^{III} wird bei niedriger H_2O_2 -Konz. verzögert, bei höherer H_2O_2 -Konz. beschleunigt, es wird deshalb in konz. Lsgg. weniger Phosphit oxydiert als in verd. — *Unterphosphorige Säure.* Ansätze: NaH_2PO_2 , $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, H_2O_2 bzw. NaH_2PO_2 , Eisenalaun, H_2O_2 . Die im Primärstoß umgesetzte H_2O_2 -Menge erreicht 30 Moll. pro Atom Fe^{II} ohne merkliche Katalasewrkg. Die Stärke des Primärstoßes ist bei kleinen Fe^{II} -Konz. proportional der Konz., bei größeren Konz. ist der Stoß geringer als der Proportionalität entsprechend. Auch der Substratkonz. ist der Aktivierungsgrad anfangs proportional, später etwas geringer. Von der H_2O_2 -Konz. ist der Primärstoß kaum abhängig, bei hoher Konz. erfolgt eine leichte Abnahme. Die Wrkg. ist am stärksten im schwach sauren Gebiet ($\text{pH} = 4$), im Neutralgebiet hat Fe^{II} bei hoher Komplexkonz. geringe Wrkg., im stark sauren Gebiet ist bei kleinerer Komplexkonz. die Wrkg. verringert, dafür aber die Oxydation des Fe^{II} verlangsamt. *Kupfer* bewirkt eine starke Hemmung der Fe-Katalyse, die mit steigendem pH zunehmen scheint. Möglicherweise sind bei Ggw. von Hypophosphit die Potentiale $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ bzw. $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ so gegeneinander verschoben, daß schon im sauren Gebiet das Gleichgewicht überwiegend auf der Seite $\text{Fe}^{\text{III}} + \text{Cu}^{\text{I}}$ liegt. Die Wrkg. der *Dioxy-*

maleinsäure auf die Oxydation von Hypophosphit durch $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{\text{II}}$ ist ganz analog der C. 1928. II. 961 beschriebenen Wrkg. auf die Oxydation durch $\text{O}_2 + \text{Fe}^{\text{II}}$. Die *beschleunigende* Wrkg. der *Dioxyweinsäure* erreicht die der *Dioxymaleinsäure* nicht ganz; dies beruht auf der geringen Löslichkeit des Na-Dioxytartrats. *Thioglykolsäure* bewirkt starke Erhöhung des Primäreffekts. — *Linolensäure* wurde in wss. Emulsion angewandt; die Ansätze enthielten $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, Fe-Alaun H_2O_2 oder Fe-Alaun + KOH + H_2O_2 . Die *Linolensäure* schließt sich den früher untersuchten Substraten ohne weiteres an. An sich sind die Verhältnisse infolge der Rk. im heterogenen System etwas komplizierter. Fe scheint sich zwischen den beiden Phasen zu verteilen u. in der öligen Phase anzureichern; gibt man Kaliumferro- u. -ferricyanid zur Suspension, so tritt zuerst Bläuung der Ölkugeln, dann Blaufärbung der wss. Phase ein. Bei höheren Konz. bleiben wesentliche Mengen Fe in der wss. Phase, wo sie sich durch erhöhte H_2O_2 -Zers. bemerkbar machen. *Dioxyweinsäure* hat keine erhebliche Wrkg. (LIEBIGS Ann. 475. 1—19. 2/10. 1929.) OSTERTAG.

Heinrich Wieland und Wilhelm Franke, *Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. XIX. Über kombinierte Autoxydationssysteme.* (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Die Beobachtung, daß der Charakter der Oxydation von *Hypophosphit* durch *Sauerstoff* sich bei Ggw. von *Eisen* durch Zusatz geringer Mengen organ. Säuren grundlegend ändert (WIELAND u. FRANKE, C. 1928. II. 961), wurde weiter verfolgt. Als wirksam im Sinne einer Rk.-Beschleunigung erwiesen sich *Acetessigsäure*, *Oxalessigsäure*, *Acetondicarbonsäure*, *Benzoylessigsäure*, *Dioxyweinsäure* u. *Thioglykolsäure*. Mit Ausnahme der beiden letzteren handelt es sich um β -Ketocarbonsäuren, bei denen teilweise Enolisierung anzunehmen ist. *Salicylsäure*, die ebenfalls zu den Enolcarbonsäuren gehört, war unwirksam, ebenso Phenol, Hydrochinon u. Pyrogallol. *Malonsäure*, die ebenfalls die Gruppe $-\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ enthält, war ohne Wrkg. *Mesoalsäure* u. *Benzoylameisensäure* bewirkten zwar Steigerung der O_2 -Aufnahme, doch ist dieser Mehrverbrauch nicht auf Oxydation des Hypophosphits, sondern auf Oxydation der an sich schwer oxydierbaren organ. Säure zurückzuführen. — Die Verss. wurden bei 10° ausgeführt, $\text{pH} = 4,8$, Sauerstoffatmosphäre Die Eigenoxydation der β -Ketonsäuren ist außerordentlich gering. *Acetondicarbonsäure* wird bei höheren Konz. in einem späteren Stadium der Verss. (anscheinend, wenn die Abnahme der Hypophosphitkonz. bemerkbar wird) merklich oxydiert, u. zwar ca. 20-mal so stark wie in Ansätzen ohne Hypophosphit, doch ist der oxydative Umsatz, bezogen auf die Säuremenge, nicht bedeutend. Im Gegensatz zu den Verss. mit *Dioxymaleinsäure* u. *Thioglykolsäure* wurde bei den β -Ketonsäuren bei Erhöhung des Zusatzes von 1 auf 5 mg eine leichte Steigerung des O_2 -Verbrauchs beobachtet. Der katalyt. Verlauf der Rk. ist nur durch die Annahme einer Rückbildung von aktivierungsfähigem Fe^{II} aus entstandenem Fe^{III} zu erklären, demgemäß zeigten Verss. mit Fe^{III} statt Fe^{II} kein wesentlich anderes Bild, abgesehen vom durch den Primärstoß beeinflussten Verlauf in den ersten 5 Min. — Zur Entscheidung der Frage, ob freie CO_2H -Gruppen für die Beschleunigungserscheinungen notwendig sind, dienten Verss. mit *Acetessigester*, *Oxalessigester* u. *Acetondicarbonsäurediäthylester*. Die Ester wirken erheblich schwächer als die Säuren, der autokatalyt. Verlauf der Rkk. macht es sehr wahrscheinlich, daß die Wrkg. auf minimale Mengen von freien Säuren zurückzuführen ist, die sich im Lauf der Verss. abgespalten haben. — Die Beschleunigungswrkg. wird schon durch äußerst geringe Mengen der freien Säuren erzeugt; es genügen für 20 cc Verss.-Lsg. 0,1 mg *Oxalessigsäure* ($3,1 \times 10^{-5}$ Mol/l), 0,001 mg *Acetondicarbonsäure* ($3,4 \times 10^{-7}$ Mol/l) oder 0,05 mg *Benzoylessigsäure* ($1,5 \times 10^{-5}$ Mol/l). Bei niederen Konz. besteht bei allen 3 Säuren starke, wenn auch nicht proportionale Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der zugesetzten Menge; bei größeren Konz. wird die Abhängigkeit zusehends geringer. Bei *Oxalessigsäure* u. *Acetondicarbonsäure* wird bei ca. 10^{-4} Mol/l ein Optimum erreicht, weitere Steigerung wirkt hemmend; bei der *Benzoylessigsäure* ist das Optimum auch bei 10^{-3} Mol/l noch nicht erreicht. Hier macht sich anscheinend die stärkere Komplexbildungsfähigkeit der Dicarbonsäuren bemerkbar. — *Kupfer* allein ist gegenüber Hypophosphit u. Sauerstoff völlig ohne Wrkg. Als Zusatz zu den Ansätzen mit Fe wirkt es im sauren u. schwach alkal. Gebiet hemmend. Diese Hemmungserscheinungen sind wohl von verschiedener Natur. Im sauren Gebiet erstreckt sich der Primärstoß auf ca. 15 Min.; danach ist die O_2 -Aufnahme von der im Cu-freien Vers. nicht mehr wesentlich verschieden. Dieser Einfluß des Cu ist vorerst nicht zu erklären. Im alkal. Gebiet wirkt dagegen Cu^{II} oxydierend auf Fe^{II} , das nach seinem so beschleunigten Übergang in Fe^{III} unwirksam wird. — Die Hypophosphit-

oxydation in Ggw. von Oxallessigsäure, Acetondicarbonensäure, Benzoylessigsäure u. Dioxymaleinsäure wird durch Cu^1 (CuCl in NaCl gel.) oder Cu^{II} (CuSO_4) beschleunigt; Cu^1 u. Cu^{II} sind ungefähr gleich wirksam u. stehen hinter Fe^{II} nicht zurück. Die Rk. verläuft bei Ggw. von Kupfer autokatalyt., der bei Fe^{II} stets auftretende Primärstoß fehlt bei Cu^1 vollkommen. Setzt man außerdem FeSO_4 zu, so wird der O_2 -Umsatz gegenüber den Verss. mit Fe oder Cu allein stark erhöht, bei Benzoylessigsäure u. Dioxymaleinsäure wird sogar der der Additivität entsprechende Wert überschritten. — Verss., *Acetondicarbonensäure* in Ggw. von Fe auch gegenüber anderen Substraten (Ameisensäure, Alanin, Thioglykolsäure, Acetylendicarbonensäure, Pyrogallol, Fructose, Glucose) zur Aktivierung zu benutzen, ergaben keine Beschleunigung der Autoxydation. Daraus geht hervor, daß die Fähigkeit der H_3PO_2 zur Komplexbldg. die unerläßliche Voraussetzung für die Oxydationsbeschleunigung bildet. (LIEBIGS Ann. 475. 19—37. 2/10. 1929.)

OSTERTAG.

Wilhelm Franke, *Über die Festigkeit von Eisenkomplexen*. Mit Rücksicht auf die große Bedeutung der komplexen Bindung des Eisens für den Verlauf der durch Fe katalysierten Oxydationen (vgl. vorst. Ref.) wurden einige Fe-Komplexe bei verschiedenen pH bei 20° colorimetr. untersucht. Fe^{II} gibt nur mit Brenztraubensäure einen genügend stark gefärbten braunen Komplex; die weiteren Verss. erstreckten sich auf die Fe^{III} -Komplexe der Essigsäure u. Glykolsäure. — *Fe^{II}-Brenztraubensäure*. Um Oxydation zu Fe^{III} zu vermeiden, wird N_2 durch die Lsgg. geleitet. $\text{pH} = 6,5$ bis $1,5$. Unter den für die Autoxydation optimalen Aciditätsbedingungen ($\text{pH} = 4$) sind ca. 70% des Komplexes erhalten; beim Eigen- pH der Brenztraubensäure in $m/4$ -Lsg. ist fast $\frac{1}{5}$ des Fe komplex gebunden. — *Fe^{III}-Essigsäure*. Der Komplex ist bedeutend weniger stabil als Fe^{II} -Brenztraubensäure. — *Fe^{III}-Glykolsäure*. Der Komplex ist rein gelb, Maximum der Farbintensität beim Eigen- pH der $m/4$ -Glykolsäure ($\text{pH} = 1,5$), also in ziemlich stark saurer Lsg. Die gelbe Färbung kommt dem einfachen Fe^{II} -Glykolat bzw. der entsprechenden komplexen Säure zu. Bei steigendem pH entsteht das Alkalisalz einer farblosen oder fast farblosen innerkomplexen Säure, in noch stärker saurer Lsg. erfolgt Aufspaltung der Komplexsäure in die ungefärbten Komplexbruchstücke. (LIEBIGS Ann. 475. 37—42. 2/10. 1929. München, Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wiss.)

OSTERTAG.

R. Hac und **V. Netuka**, *Mechanismus der katalytischen Wirkung der Molybdän-säure bei der Reduktion der Salpetersäure durch FeCl_2 in salzsaurem Medium*. Die Red. von HNO_3 mit FeCl_2 in salzsaurem Medium zu NO nach der Gleichung $\text{NO}_3^- + 3\text{Fe}^{++} + 4\text{H}^+ = \text{NO} + 3\text{Fe}^{+++} + \text{H}_2\text{O}$ wird durch kleine Mengen MoO_3 stark katalysiert. Bei MoO_3 -Zusatz sind die Ergebnisse der SCHLÖSINGERSchen Methode der HNO_3 -Best. weitgehend unabhängig von der Konz. des FeCl_2 u. der HCl . Dagegen setzt schon die Ggw. geringer Mengen Fe^{+++} die katalyt. Wirksamkeit des MoO_3 stark herab. Es wird gezeigt, daß die katalyt. Wrkg. nicht MoO_3 selbst, sondern dem durch Red. daraus entstandenen MoCl_5 zukommt; Vergleichsverss. mit MoCl_5 fielen negativ aus. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie I. 521—27. Okt. 1929. Prag, Tschech. techn. Hochsch., II. Inst. f. analyt. Chem.)

R. K. MÜLLER.

A. C. Williams, *Experimental chemistry*. London: Longmans 1929. (142 S.) 8°. 2 s. 6 d. net.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

R. V. L. Hartley, *Ein Wellenmechanismus von Quantenerscheinungen*. Eine Analyse der Bewegungen eines gekoppelten mechan. Systems unter der Annahme, daß die Koppelung eine Funktion der Bewegungsgrößen ist. (Physical Rev. 33. 289. Febr. Bell Tel. Tab. Vortrag auf des Tagung der Amer. Physik. Ges. 27.—31. XII. 1928.) LESZ.

Rascheo Zaycoff, *Zur Whittakerschen Quantentheorie*. (Vgl. C. 1929. I. 601.) (Ztschr. Physik 55. 273—84. 6/6. 1929. Sofia, Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

S. C. Wang, *Der asymmetrische Kreisler in der Quantenmechanik*. (Physical Rev. [2] 34. 243—52. 15/7. 1929. Univ. of Wisconsin.) E. JOSEPHY.

Benedict Cassen, *Die Symmetrie der Kernwellenfunktionen*. Vf. hatte gezeigt, daß die Wellenfunktionen von Protonen symm. sind, daß also Protonen der EINSTEIN-BOSE-Statistik folgen (C. 1929. I. 843). Das erklärt die Resultate von RASSETTI bei der Unters. des RAMAN-Effektes von N_2 (vgl. dazu HEITLER u. HERZBERG, C. 1929. II. 1766). — Weiter folgen einige Bemerkungen zu der zitierten Veröffentlichung des Vf. (Physical Rev. [2] 34. 1061—62. Okt. 1929. Pasadena, California, Inst. of Technol.)

LORENZ.

A. M. Mosharrafa, *Die Bewegung eines Lorentz-Elektrons als eine Wellenerscheinung*. Vf. bringt die Gleichung, welche die gleichförmige Oberflächenbewegung eines LORENTZ-Elektrons darstellt, in eine Form, die vermuten läßt, daß die Erscheinung mit der Interferenz zweier Wellen assoziiert ist. Es scheint sich dann zu ergeben, daß ein Elektron von einem Lichtstrahl aus gesehen als Lichtstrahl erscheint, u. ähnlich ein Lichtstrahl als Elektron erscheint. (Nature **124**. 726—27. 9/11. 1929. Cairo, Ägypt. Univ.) LORENZ.

C. J. Davisson, *Elektronen und Quanten*. Zusammenfassender Bericht über die opt. Verss. mit Elektronen. (Journ. opt. Soc. America **18**. 193—201. März 1929. New York, Bell Tel. Lab.) LESZYNSKI.

Ig. Tamam, *Zur Elektrodynamik des rotierenden Elektrons*. (Ztschr. Physik **55**. 199—220. 6/6. 1929. Moskau, Inst. d. theoret. Physik d. 1. Staatsuniv.) LESZYNSKI.

R. D. Kleeman, *Eigenschaften des Elektrons*. (Vgl. C. 1929. II. 252.) Vf. hatte aus thermodynam. u. kinet. Überlegungen gefolgert, daß ein Elektron während seiner Bewegung Strahlung absorbiert, wobei sein elektr. Feld wächst, u. daß das Elektron die Energie wieder unter gewissen Bedingungen als Strahlung emittiert. Dieses Resultat kann auch aus Betrachtungen eines Elektronengases unter der Einw. eines Magnetfeldes erhalten werden. (Nature **124**. 728. 9/11. 1929. Schenectady, N. Y., Union College.) LORENZ.

W. M. Hicks, *Der Kern als Strahler*. Vf. betrachtet den Atomkern als den wirklichen Ursprung jeder Strahlung. Bedingung für diese Ansicht ist nur die Gültigkeit der elektromagnet. Lichttheorie u. die Gültigkeit der elektrodynam. Gesetze für das Atom. — Das Elektron, das von höherem zu niedrigerem Quantenzustand übergeht, strahlt seinen Energieüberschuß nicht als Licht aus, sondern gibt ihn kontinuierlich an den Kern ab, der ihn nunmehr mit der zugehörigen Frequenz ausstrahlt. Bzgl. der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. — In ähnlicher Weise wird noch der COMPTON- u. der RAMAN-Effekt behandelt. (Philos. Magazine [7] **8**. 108—14. Juli 1929.) LORENZ.

R. H. Canfield, *Energiebilanz im Krystallgitter bei thermischen Schwingungen*. Unter Verwendung des Begriffes eines „mittleren Atomabstandes“ wird ein Ausdruck abgeleitet, der die Amplitude der thermischen Schwingungen durch die spezif. Wärme, die Kompressibilität, den linearen Ausdehnungskoeffizienten u. die 3. Wurzel aus dem Atomvolum darstellt u. unter bestimmten Voraussetzungen ein Maß für die mittlere Energieschwankung ist. An 14 Metallen wird aus der Größe dieser Energie die raum- bzw. flächenzentrierte Struktur begründet; die berechneten Schwingungsfrequenzen sind mit der Theorie der spezif. Wärmen in Einklang. Es wird erwartet, daß der F. gleich derjenigen Temp. ist, bei welcher die akust. Wellenlänge zwei mittlere Atomabstände beträgt. (Physical Rev. [2] **33**. 294. Febr. 1929. Naval, Res. Lab. Vortrag auf d. Tag. d. Amer. Physik. Ges. 27.—31/12. 1928.) EISENSCHITZ.

L. R. Ingersoll und **J. D. Hanawalt**, *Gasgehalt, Krystallbau und Wasserstoffabsorption von Schichten zerstäubten Nickels*. Es werden Ni-Filme durch Kathodenzerstäubung auf Glas oder Quarz in N_2 -, Ar-, He- u. H_2 -Atmosphäre hergestellt u. ihr Gasgeh. untersucht. Er erweist sich als beträchtlich; z. B. wird in einer 300 Atome dicken Ni-Schicht Ar bis zu 60 Atomen Schichtdicke gefunden. Bei Erhitzen auf 400° wird das Gas abgegeben; zugleich wird der Film ferromagnet. u. besser leitend. — Röntgenaufnahmen zeigen, daß die Filme amorph oder kristallin sind, wobei sie entweder das gleiche Gitter haben wie das Metall in großen Stücken, oder ein davon verschiedenes. Hierher gehören: Ni in N_2 zerstäubt; nicht magnet., tetragonal; flächenzentriertes Gitter; Seitenlängen des Elementarkörpers von 3,994 u. 3,760 Å; Achsenverhältnis 0,92. Ferner Co in N_2 zerstäubt; nicht magnet., gegen Erhitzung etwas beständiger als Ni-Filme; kub., flächenzentriert; Kante des Elementarkörpers $4,297 \pm 0,07$ Å. Schließlich Ni in H_2 zerstäubt; nicht magnet.; kub. flächenzentriert; Längemaße ca. 6% größer als in gewöhnlichem Ni. Dieser Körper verhält sich wie eine merklich stabile Verb. — Entgaste Ni-Filme vermögen H_2 in großen Mengen bis zu 50 Atom-schichten zu binden, ohne daß dabei das gewöhnliche Ni-Gitter sich ändert. Die Temp., bei der die Absorption beginnt, kann bei passender Vorbehandlung auf 100° herabgesetzt werden. (Physical Rev. [2] **34**. 972—77. 15/9. 1929. Dep. of Physics Univ. of Wisconsin.) EISENSCHITZ.

J. Palacios und **J. Cabrera**, *Über die Krystallstruktur von Calciumsulfatbhydrat (Gips)*. Um den Gittertypus von Gips zu bestimmen, nehmen Vff. Schichtliniendiagramme auf. Unter Verdopplung der Achsen werden die Dimensionen $a = 10,47$ Å,

$b = 15,15 \text{ \AA}$, $c = 5,678 \text{ \AA}$, $\beta = 147^\circ$ gefunden. Das Vol. des elementaren flächenzentrierten Parallelepipeds ergibt sich zu 497 \AA^3 , mit einer Mol.-Zahl (D. 2,32) von 4. Die Raumgruppe muß C_{2h}^3 oder C_{2h}^6 sein. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. 535—43. Juli-Aug. 1929. Madrid, Lab. Invest. Fis.) R. K. MÜLLER.

Wheeler P. Davey und F. A. Steele, Die Kristallstruktur von Tricalciumaluminat. Tricalciumaluminat hat kub. Symmetrie. D. u. Pulverdiagramme ergeben als Elementarzelle $9\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$. Die Raumgruppentheorie läßt 1500 kub. Strukturen mit 9 A, 6 B u. 18 C zu. Wenn nicht unwahrscheinliche Kompressionen angenommen werden, lassen die Ionenradien alle Strukturen bis auf 40 ausscheiden. Von diesen geben 37 die beobachteten Intensitäten nicht wieder. Die übrigbleibenden drei Strukturen ähneln einander stark. Die beste Übereinstimmung gibt: Ca: $8c$ u. $1a$; Al: $3a$ u. $3b$; O: $6d$ u. $12f$. Keine der drei Strukturen liefert Anzeichen für Einheiten CaO , AlO_3 oder Al_2O_3 . Die O-Ionen sind symm. umgeben sowohl von den Ca- als auch von Al-Ionen. Für einen derartigen Verb.-Typ schlagen Vf. die Bezeichnung „Mischionenverb.“ vor. Länge des Elementarwürfels $7,624 \text{ \AA}$. (Physical Rev. 33. 291. Febr. Pennsylvania State Coll. Vortrag auf der Tagung der Amer. Physik. Ges. 27.—31. XII. 1928.) LESZYNSKI.

Linus Pauling, Die Molekular-Struktur der Wolfram-Silicate und verwandter Verbindungen. Vf. versucht auf Grund der früher entwickelten Prinzipien (vgl. C. 1929. II. 5) eine Deutung der Struktur von *Heteropolysäuren vom Typus* $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ zu geben, deren Formulierung nach der Theorie von MIOLATI u. ROSENHEIM wenig befriedigt; denn es werden nach dieser Theorie die Unterschiede zwischen der 6er-Klasse [Typus $\text{H}_5\text{J}(\text{MoO}_4)_6$], die richtig gedeutet sein dürfte, u. der 12er-Klasse, die z. B. gemäß $\text{H}_3[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ aufgefaßt wird, nicht verständlich; auch stimmt die Zahl der wirklich ersetzbaren H-Atome in vielen Fällen nicht mit der Theorie überein. Vf. wendet nun auf die 12er-Klasse seine früher angegebenen Grundsätze an u. entwickelt für die genannte Säure folgendes Bild: Um jedes W^{+6} liegen 6 O^{-2} in Form eines Oktaeders; jedes Oktaeder ist durch je ein gemeinsames O^{-2} mit 3 Nachbaroktaedern verbunden. Damit entsteht eine geschlossene Außenzone von 12 Oktaedern. Die 3 O^{-2} -Ionen, die in jedem Oktaeder nicht mit dem Nachbaroktaeder gemeinsam sind, tragen je ein H^+ . Im Zentrum dieser Außenzone sitzt ein $[\text{SiO}_4]^{-1}$ -Ion. Diese Zentralgruppe hat kein O mit den Oktaedern der Außengruppen gemeinsam. Man hätte formelmäßig etwa zu schreiben: $\text{H}_4[\text{SiO}_4 \cdot \text{W}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_{36}]$ u. analog $\text{H}_3[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{W}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_{36}] = \text{meta-Wolframsäure}$, $\text{H}_2[\text{BO}_4 \cdot \text{W}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_{36}]$, $\text{H}_3[\text{PO}_4 \cdot \text{W}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_{36}]$. Es ergibt sich, daß die so erhaltenen Formeln die Zahl der ersetzbaren H-Atome genau richtig wiedergeben. Die verlangten 18 Moll. von „Konstitutionswasser“ zeigen fast alle bekannten Verbb., da sie meist 24—30 Moll. „Krystallwasser“ enthalten, von denen also über die 18 Moll. „Konst.-W.“ noch 6—12 Moll. „wahres Krystall-W.“ die Hohlräume ausfüllen dürften. E. nige Verbb. mit 12—14 W., die unter dehydratisierenden Bedingungen erhalten werden u. abweichende Eigg. zeigen, dürften so zu erklären sein, daß sich zwei Nachbarmoll. durch eine gemeinsame Ecke — unter W.-Austritt — verbunden haben. — In ähnlicher Weise dürften die Vertreter der „Isoreihe“ der 12er-Klasse aufzufassen sein, indem je 6 Oktaeder von 2 benachbarten Moll. eine gemeinsame Ecke besitzen, was die Formeln $\text{H}_3[(\text{SiO}_4)_2\text{W}_{21}\text{O}_{42}(\text{OH})_{60}]$ bzw. $\text{H}_{10}[(\text{BO}_4)_2\text{W}_{21}\text{O}_{42}(\text{OH})_{60}]$ zum Ausdruck bringen. Die danach verlangten 15 Moll. „Konst.-W.“ sind auch in der Regel vorhanden. — Die ungesätt. oder kondensierten Säuren, die weniger als 12 W pro Zentralatom besitzen, werden in der Weise aufgefaßt, daß 2 Moll. der 12er-Klasse so vereinigt sind, daß mehrere ganze Oktaeder — nicht nur O-Ecken — gemeinsam sind, z. B. 6 bei der 9er-Reihe. — Auf Grund dieser Vorstellungen werden die Symmetrien der Punktgruppen für die 12-, die iso-12- u. die 9er-Reihe vorausgesagt. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2868—80. Okt. 1929. Pasadena [Cal.], Inst. of Techn.) KLEMM.

James B. Friauf, Nomogramme für Drehkrystallröntgendiagramme. Es werden Formeln zum Zeichnen zweier Nomogramme angegeben zur Auswertung von Schichtliniendiagrammen auf Platten. Das erste Nomogramm gestattet die Ablesung von $\cos \Phi$ [$\Phi =$ Winkel zwischen Drehachse u. abgebeugtem Strahl] mit Hilfe des Abstandes 0-te Schichtlinie — n-te Schichtlinie u. des Abstandes Primärstrahl-Durchstoßpunkt — Beugungspunkt; beide Abstände sind auf der Platte meßbar. Als Abstand Krystall — Platte sind 5 cm angenommen; Abweichungen bis 4,8 bzw. 5,2 cm werden durch ein kleines Hilfsnomogramm berücksichtigt. Das zweite Nomogramm gibt $\sin \Theta$ u. $\sin^2 \Theta$ [$\Theta =$ Glanzwinkel] an, wenn die Abstände Primärstrahl-Durchstoßpunkt — Beugungspunkt u. Krystall — Platte bekannt sind. (Journ. opt. Soc.

America 18. 479—87. Juni 1929. Pittsburgh, Pa. Bureau of Metallurgical Research Carnegie Inst. of Technology.) WAGNER.

Herbert Mayer, *Über die Gültigkeitsgrenzen des Kosinusetzes der Molekularstrahlung*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1929. I. 473.) Die Gültigkeitsgrenzen des Kosinusetzes der Molekularstrahlung wird mit Hilfe der Drehwaagenmethode (vgl. I. c.) untersucht. Abweichend von den Befunden von KNAUER u. STERN (C. 1927. I. 630) wird gefunden, daß das Kosinusetz für verschieden große Öffnungen in dünner Wand (von 0,09—0,00006 qmm) gilt, selbst wenn der Druck in dem Raume I, aus dem die Moll. kommen, bis auf 4,5 mm Hg erhöht wird, vorausgesetzt, daß der Druck im Raume II, in den die Moll. fliegen, genügend tief gehalten wird. Dagegen tritt, sobald die Moll. aus dem Raume I in den Raum II nicht durch eine Öffnung in sehr dünner Wand, sondern durch einen Kanal strömen, eine starke Strahlbildung der ausströmenden Moll. ein. Die Form des Strahles ist von der Länge des Kanales, sobald diese das etwa Dreifache des Durchmessers erreicht hat, unabhängig, u. ebenso von dem Durchmesser des Kanals u. von der Art des durchströmenden Gases (Luft, H₂, Ar). Die Auswertung der experimentell ermittelten Impulsfunktionen ergibt, daß die Mol.-Dichte in der Richtung der Kanalachse etwa 10- bis 12-mal so groß ist als im Falle isotroper Verteilung der austretenden Moll. (Ztschr. Physik 58. 373—85. 1/11. 1929. Černáuti, z. Z. Tübingen, Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

A. Ellett, H. F. Olson und H. A. Zahl, *Reflexion von Atomen an Kristallen*. (Vgl. C. 1928. II. 2222. 1929. II. 3209.) Vff. untersuchen mittels eines von ELDRIDGE (C. 1928. I. 1840) angegebenen App. die Geschwindigkeit der an Steinsalzkrystallen reflektierten Strahlen von Cd. Die Unters. der Reflexion an zwei aufeinanderfolgenden Krystallen ergibt, daß eine zweite Reflexion nur dann vollständig ist, wenn die Einfallswinkel beider Krystalle die gleichen sind u. alle Atome gleiche, mit dem Reflexionswinkel variierende Geschwindigkeit haben. Die Intensität des reflektierten Strahls fällt mit wachsender Winkeldifferenz. Ein unter 45° reflektierter Strahl von Cd-Atomen enthält ca. 17% der einfallenden Atome. Die Intensität der unter 22,5° u. 67,5° reflektierten Strahlen steht im Verhältnis 1:1,38. (Physical Rev. [2] 34. 493—501. 1/8. 1929. Physikal. Lab., State Univ. of Iowa.) STOCK.

Mildred Allen, *Der nach der Wellenmechanik durch stehende elektromagnetische Wellen verursachte Comptoneffekt*. Vortrag auf der Tagung der Amer. Physik. Ges. 27.—31. XII. 1928. (Physical. Rev. 33. 293—94. Febr. 1929. Bartol Res. Found.) LESZ.

Alice H. Armstrong, *Das Reflexionsvermögen von Kupfer und Eisen für Molybdän- und Kupferstrahlung*. Vf. bestimmt das Reflexionsvermögen von Cu- u. Fe-Pulver für die K α -Strahlung von Cu u. Mo. Die relativen Werte des Reflexionsvermögens für verschiedene kristallograph. Ebenen werden durch Vergleich mit NaCl unter Annahme gleichen absol. Reflexionsvermögens der 220-Ebene auf Absolutwerte umgerechnet. Diese Werte werden in Abhängigkeit des Quotienten: Sinus des Reflexionswinkels durch Wellenlänge in ein Diagramm eingetragen. Die Kurven für die beiden Strahlungen decken sich nicht. (Physical Rev. [2] 34. 931—36. 15/9. 1929. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) EISENSCHITZ.

H. R. Kiehl, W. R. Ham, M. W. White und W. P. Davey, *Elektronreflexion und ihre praktische Bedeutung für die Konstruktion von wassergekühlten Coolidge-Röhren mit Molybdän-Antikathoden*. Calorimetr. Messungen an COOLIDGE-Röhren mit Mo-Antikathoden ergaben, daß bei 14 kV u. 3,00 mA etwa 12% der zugeführten Energie zu den Röhrenwänden reflektiert werden. Während dieser Reflexion kann längs der Wände ein Elektronenstrom festgestellt werden, der wahrscheinlich durch die durch das Elektronenbombardement erhöhte Leitfähigkeit des Glases bedingt ist. Zerspringen des Glases wird auf lokale Überhitzung zurückgeführt. Die Reflexion wird durch Verwendung von Röhren mit einem Abstand: Anode—Kathode von nur 0,3 cm auf etwa $\frac{1}{3}$ herabgesetzt, u. derartige Röhren zeigen auch eine wesentliche Verlängerung der Lebensdauer. (Physical Rev. [2] 33. 1089. Juni. Pennsylvania State Coll. Vortrag auf der Tagung der Amer. Physik. Ges. 18.—20. April 1929.) LESZYNSKI.

J. A. Bearden, *Wellenlänge der Kupfer-K-Linien, unter Verwendung geritzter Gitter gemessen*. Vff. versucht durch Gittermessungen die Wellenlänge von CuK-Strahlung absol. festzulegen. Er verwendet 2 Gitter mit 50 Linien u. eines mit 600 Linien pro mm. Die Gitterkonstante wird durch Messung der grünen Hg-Linie kontrolliert. Das Röntgenspektrum wird mit den weiteren Gittern in 12 Ordnungen, mit dem engeren in 2 Ordnungen erhalten. Aus 31 Aufnahmen werden diejenigen 10 ausgewählt, bei denen die unvermeidlichen Verlagerungen am geringsten waren. Aus ihnen ergibt sich

eine Wellenlänge, die um 0,23% größer ist als die SIEGBAHNSchen, aus Krystallmessungen gewonnenen Standardwerte. Kontrollverss. mit dem von WADLUND (vgl. C. 1929. I. 1416) angewendeten Gitter bestätigen den neuen Wert. (Proceed National Acad. Sciences, Washington 15. 528—33. Chicago, Ryerson Phys. Lab. Univ.)

EISENSCHITZ.

Carl E. Howe, *Wellenlängenmessungen der L-Linien (Zn bis Ca)*. Absol. Wellenlängenmessung der L-Linien der Elemente Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, V u. Ca im Gebiete von 12,2 Å bis 39,7 Å. Die $L\alpha_1$ -Linie ($M_{33} \rightarrow L_{22}$) des V scheint vorhanden, die M_{33} -Schale des V also durch mindestens ein Elektron besetzt zu sein, Ca $L\alpha_1$ u. Ca $L\beta_1$ fehlen. (Physical Rev. [2] 33. 1088. Chicago, Vortrag auf der Tagung der Amer. Physik. Ges. 18.—20. April 1929.)

LESZYNSKI.

Arthur J. M. Johnson, *Die M-Serien der Absorptionsspektren von Röntgenstrahlen von metallischem Platin und Gold*. Vf. findet durch Unters. der M-Absorptionsspektren mittels eines Vakuumspektrographen für Pt 5 Linien bei Wellenlängen von 5,711 Å (M_1), 5,506 Å (M_2), 4,677 Å (M_3), 4,085 Å (M_4), 3,742 Å (M_5), u. für Au 4 Linien bei Wellenlängen von 5,506 Å (M_1), 5,315 Å (M_2), 4,501 Å (M_3), 3,603 Å (M_4), u. vergleicht deren $(\nu/R)^{1/2}$ -Werte mit den aus den Absorptions- u. Emissionsdaten aus den L-Serien vorausgerechneten Werten. Für die M_1 - u. M_2 -Linien beider Elemente sind jedoch die gemessenen Wellenlängen geringer als die errechneten. (Physical. Rev. [2] 33. 120. Jan. State Univ. of Iowa. Vortrag auf d. Tag. d. Amer. Physik. Ges. 30/9. u. 1/12. 1928.)

STOCK.

V. Rojansky, *Zusammenwirken von Starkeffekt und Elektronenspin bei den Alkalimetallen*. Wellenmechan. Ableitungen. (Physical Rev. [2] 33. 1084. Juni. Washington Univ. Vortrag auf der Tagung der Amer. Physik. Ges. 18.—20. April 1929.)

LESZ.

Otto Struve, *Druckeinflüsse in Sternspektren*. Diskussion von Sternspektren in Hinsicht auf den STARK-Effekt u. verbotene Linien. (Astrophysical Journ. 70. 85—104. Sept. 1929. Yerkes Observat.)

LORENZ.

G. O. Langstroth, *Relative Intensitäten der Starkeffekt-Komponenten bei Helium*. Messungen der relativen Intensität der Starkeffekt-Komponenten der Liniengruppen $\lambda\lambda$ 4388 u. 4026 des He ergeben eine gute Übereinstimmung mit der Quantenmechanik. Es wird eine LO SURDO-Röhre benutzt, die in einem beträchtlichen Teil des CROOKESchen Dunkelraumes ein gleichförmiges Feld aufzuweisen hat. (Physical. Rev. [2] 33. 1084. Juni. Mc Gill Univ. Vortrag auf der Tagung der Amer. Physik. Ges. 18. bis 20. April 1929.)

LESZYNSKI.

Hermann Löwenthal, *Zur Kenntnis des Zeemaneffektes und der Hyperfeinstruktur im Antimonbogenspektrum*. Experimentelles: Vf. untersucht am großen Tübinger Gitter den Zeemaneffekt von 19 SbI-Linien, die aus einer Vakuumbogenlampe mit 2,5 mm Argondruck mit Sn/Ag-Legierung als Elektrode stammen. Die untersuchten Linien gehören dem Gebiet 2311—4033 Å an.

Theoretisches. Aus den beobachteten Aufspaltungen werden die j - u. g -Werte der beteiligten 14 Terme berechnet. Es ergeben sich die j -Werte von 5 Termen, die der „Grundverteilung“ $5s^2 5p^3$ entsprechen, u. von 5 Termen der Konfiguration $5s^2 5p^2 6s$ in Übereinstimmung mit der Termanalyse von MC LENNAN u. MC LAY (C. 1928. I. 1936); die übrigen 4 Terme gehören einer bis jetzt noch nicht gedeuteten Gruppe an. Die empir. g -Werte unterscheiden sich merklich von den nach LANDÉ berechneten (für die n. Kopplung gültigen) Werten; die g -Summenregel von PAULI wird aber in allen Fällen bestätigt gefunden, bis auf den Term $p^2 \cdot 2P_{1/2}$, der $g = 0,667$ liefert, während die Theorie $g = 0,688$ verlangt. Der Vergleich der empir. g -Werte mit den theoret. für verschieden abgeänderte Kopplungsverhältnisse berechneten Werten zeigt, daß es die beiden $5p$ -Elektronen im Sb^+ -Ion ($5s^2 5p^3$) sind, die nicht mehr dem RUSSELL-SAUNDERSschen n. Kopplungsschema gehorchen. Die Linien 3029,8 Å ($p^{3 \cdot 2}P_{1/2} \rightarrow p^2 s \cdot 2P_{1/2}$) u. 3267,5 Å ($p^{3 \cdot 2}P_{1/2} \rightarrow p^2 s \cdot 2P_{3/2}$) zeigen eine anomale Verbreiterung der Zeemankomponenten, die auf eine Hyperfeinstruktur des Terms $p^{3 \cdot 2}P_{1/2}$ zurückgeführt werden. Der Kernmoment muß, nach der Breite der Zeemankomponenten zu schließen, ca. $i = 1$ (jedenfalls nicht $i = 1/2$) betragen. Die Abweichung des $p^{3 \cdot 2}P_{1/2}$ -Terms von der g -Summenregel steht offenbar ebenfalls in Beziehung zu seiner Hyperfeinstruktur. (Ztschr. Physik 57. 822—34. 7/10. 1929. Tübingen, Phys. Inst.)

E. RABINOWITSCH.

H. Bethe, *Berechnung der Elektronenaffinität des Wasserstoffs*. Vf. berechnet nach der Methode von HYLERAAS (C. 1929. I. 2856) die Energie E eines Systems (H-Kern + 2 Elektronen) im Grundzustand. In erster Näherung erhält man $E =$

— 0,9453 $R \cdot h$ (wo $R \cdot h$ die Ionisationsenergie des H ist), somit wäre die Elektronenaffinität $\varepsilon = E - R \cdot h = -0,0547 R \cdot h = -17$ kcal, also negativ. In höherer Näherung erhält man aber $E = 1,0537 R \cdot h$, also $\varepsilon = +17 \mp 1$ kcal; das Einsetzen der Kernladung 3 statt 1 ergibt für die Ionisierungsspannung des Li^+ den Wert $75,85 \mp 0,01$ Volt. Vf. rechnet auch die Verteilung der Elektronendichte (ψ^2) um die Kerne in H^- , He u. Li^+ aus. Zum Schluß behandelt er die Frage nach der Existenz eines diskreten „Elektronenaffinitätsspektrums“ des H^- -Ions. Wegen der großen Entfernung des Schwerpunktes der Ladungsverteilung des 2. Elektrons vom Kern wird die elektrostatische Energie des Systems H^- Elektron sehr klein, auch die Austauschenergie der beiden Elektronen ist klein (immerhin größer als die elektrostatische). Aus diesem Grunde werden die Terme des Orthosystems des H^- dicht unterhalb der Serionengrenze (der Energie des H), die des Parasystems (vom Grundterm abgesehen) sogar oberhalb der Grenze liegen; im Orthosystem wären daher nur ultrarote, im Parasystem gar keine diskreten Linien zu erwarten. Analoge Ergebnisse kann man für die anderen Gase mit Elektronenaffinität (Halogene) erwarten. (Ztschr. Physik 57. 815—21. 7/10. 1929. Stuttgart.) E. RABINOW.

Arthur S. King, *Das Spektrum von Hafnium im elektrischen Ofen*. Vf. untersucht das Spektrum des Hf im elektr. Ofen, im Bogen u. im Funken u. gibt eine Zusammenstellung von 338 intensiveren Linien des Hf u. des ionisierten Hf. — Im Bogenpektrum in Luft erscheint ein Bandenspektrum, das dem Oxyd zugeschrieben wird, da die Banden im Vakuum nicht auftreten. (Astrophysical Journ. 70. 105—13. Sept. 1929. Mount Wilson Observat.)

LORENZ.

John K. Robertson, K. A. Mac Kinnon und W. H. Zinn, *Das kontinuierliche Spektrum des Quecksilbers*. Vff. untersuchen das kontinuierliche Bandenspektrum von Hg-Dampf, das auf zweierlei Weise angeregt wird: 1. Ein Hg-Tropfen rollt in einem h. Quarzrohr hin u. her. 2. Hg wird in einer $160-200^\circ$ h. Quarzröhre durch elektrodenlose Entladung angeregt. Bei 1 u. 2 erschienen die bekannten Banden mit Intensitätsmaxima bei λ 4600 Å, 3300 Å u. 2536 Å, außerdem bei 2 einigemal eine vierte Bande mit Maximum bei 2650 Å. Die von BALASSE angegebenen Banden (C. 1927. II. 1437), die dem Übergang Hg III—Hg II u. Hg II—Hg I entsprechen sollen, konnten nicht aufgefunden werden. — Die Entstehung des kontinuierlichen Spektrums wird von BALASSE der Rekombination von Ionen mit Elektronen zu unangeregtem Hg, von VAN DER LINGEN u. WOOD (C. 1922. I. 1225) der Strahlung durch angeregte Moll. zugeschrieben. Nach der Hypothese von BALASSE wären Banden bei 7800 Å, 4938 Å u. 2233 Å außer den beobachteten Banden zu erwarten. Wegen des Fehlens dieser Banden u. aus einigen anderen Gründen nehmen Vf. an, daß das kontinuierliche Spektrum durch angeregte Hg-Moll. ausgestrahlt wird. Über die Natur des Anregungsvorganges können die Verss. der Vff. nichts aussagen. (Journ. opt. Soc. America 17. 417—27. Dez. 1929. Kingston, Canada, Queen's Univ.)

George R. Harrison, *Intensitätsbeziehungen in den Spektren von Titan*. I. Intensitäten der Linien in den stärkeren Multipletts von Ti I und Ti II. Mittels einer eingehend beschriebenen photometr. Methode bestimmt Vf. die relativen Intensitäten der Linien von 26 intensiveren Multipletts des Ti I u. von 8 Multipletts des Ti II. Etwa 60% der untersuchten Multipletts gehören in beiden Fällen den Intensitätsregeln. Im übrigen ist die Abweichung der Intensitäten von der vorausgesagten oft ziemlich groß (10—40%). Es ergeben sich keine Beziehungen zwischen diesen Abweichungen u. der Abweichung von der LANDÉSchen Intervallregel oder von dem normalen ZEEMAN-Effekt. (Journ. opt. Soc. America 17. 389—416. Dez. 1928. Palo Alto, California, Stanford Univ.)

LORENZ.

E. O. Salant, *Einfluß der Volumänderung auf die ultraroten Schwingungsfrequenzen einfacher Krystalle*. Die Formel von CARPENTER u. STOODLEY (vgl. C. 1928. II. 324) bringt die Schwingungsfrequenzen von Krystallen des NaCl-Typs in Zusammenhang mit den in die BORNSche Gittertheorie eingehenden Konstanten. Vf. berechnet daraus die Abhängigkeit der Absorptionsfrequenzen von Druck u. Temp. Mittels der Dispersionstheorie wird auch die Abhängigkeit der Reflexionsmaxima von Druck u. Temp. ermittelt. Die allgemeinen Formeln werden für NaCl, KCl, KBr u. KJ zahlenmäßig ausgewertet. Das Ergebnis läßt eine experimentelle Unters. aussichtsvoller erscheinen. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 15. 533—37. New York City, Washington. Square College Dep. of Physics.)

EISENSCHITZ.

A. C. Menzies, *Die Polarisation von Ramanlinien*. Vf. untersucht den Polarisationszustand von RAMAN-Linien unter 90° u. 160° zum Einfallstrahl. Bei CCl_4 (für die andern untersuchten Stoffe: Paraldehyd, Aceton, Toluol, CH_3OH , Mesitylen

u. Nitromethan werden ähnliche Ergebnisse erhalten; Einzelheiten sind nicht mitgeteilt), erscheint die RAMAN-Linie $\Delta \nu = 458 \text{ cm}^{-1}$ bei 90° zum einfallenden Strahl nur im vertikal polarisierten Licht, während die Linien 215 u. 314 in horizontal polarisiertem Licht ebenso intensiv sind wie im vertikal polarisierten. Bei 160° ist auch die Intensität der Linie 458 in beiden Fällen gleich groß. Bei unpolarisiertem Primärlicht ist die Polarisation der Linie 458 nicht so vollständig, ihre Intensität ist bei 160° etwa doppelt so groß, bei 90° etwa gleich groß wie die der Linie 315. V_f bespricht diese Ergebnisse kurz an Hand der Theorie von RAMAN u. KRISHNAN.

Weiter untersucht V_f das RAMAN-Spektrum von Quarz, dessen opt. Achse 1. mit der Beobachtungsrichtung (90° zum Primärstrahl), 2. mit dem Primärstrahl zusammenfällt u. 3. zu beiden Richtungen im rechten Winkel steht. In Fall 3. erscheinen zwei sehr schwache Linien (1293 u. 1369), die sich in den beiden andern Fällen vielleicht nur mit längerer Belichtungsdauer finden lassen; sonst sind die Spektre in drei Fällen gleich: $\Delta \nu = 85 (u, u)$, $126 (u, s)$, $209 (p, p)$, $265 (s, s)$, $[365 (p, p)]$, $[406 (p, u)]$, $464 (p, p)$, $[530 (s, p)]$, $694 (p, s)$, $798 (s, s)$, $1093 (s, p)$, $1157 (p, s)$, $1240 (p, s)$, $1293 (-, p)$ $1369 (-, p)$. (Eingeklammerte Zahlen unsicher, Bedeutung der Buchstaben s. unten.) — Vers. mit polarisiertem Licht lassen für Fall 1. keine besonderen Ergebnisse erwarten. In Fall 2. u. 3. waren die meisten Linien polarisiert, wie zu erwarten; die Polarisationsrichtung drehte um 90° in einigen Fällen, wenn die opt. Achse ebenso gedreht war. Andere Linien zeigten sich in ihrer Polarisation unabhängig von der Lage der opt. Achse. Bei zwei Linien (265 u. 798) war der Polarisationszustand in beiden Fällen entgegengesetzt wie der der anregenden Linie. Die oben hinter den Wellenzahlen stehenden Buchstaben bedeuten: $u =$ unpolarisiert, $p =$ polarisiert wie, $s =$ polarisiert entgegengesetzt wie die anregende Linie. — Unter Benutzung der ultraroten Daten wird ein Energieschalendiagramm für Quarz gegeben, das einige RAMAN-Linien unberücksichtigt lassen muß. Wird das Schema auf Grund des RAMAN-Spektrums festgestellt, so ist die Übereinstimmung mit ultraroten Schwingungen nicht gut. (Philos. Magazine [7] 8. 504—15. Okt. 1929. Leicester, U. C. Physikal. Abtlg.) LORENZ.

Alexander Hollaender und John Warren Williams, *Die molekulare Streuung des Lichtes durch feste Körper: Krystallisierte Sulfate und ihre wässrigen Lösungen*. Aufnahmen des RAMAN-Effektes von krystallisiertem $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, BaSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ u. wss. Lsgg. von CuSO_4 u. $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4$. In allen Fällen tritt eine Linie entsprechend $10,2 \mu$ auf. Die Zuordnung verschiedener gefundener Linien zum Krystallwasser wird vorgeschlagen. (Physical Rev. [2] 34. 994—96. 15/9. 1929. Lab. of Physical Chemistry Univ. of Wisconsin.) EISENSCHITZ.

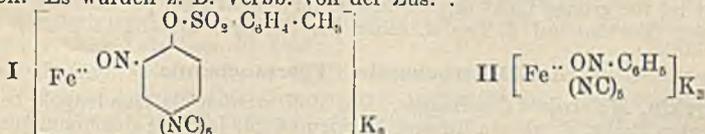
Gr. Landsberg und L. Mandelstam, *Lichtzerstreuung in Krystallen bei hoher Temperatur*. Das Ramanspektrum des krystallinen Quarzes wird bei Temp. bis 900° absol. untersucht. Das Aussehen der Trabanten ändert sich bei höherer Temp. ziemlich stark u. zwar verschieden für verschiedene Eigenfrequenzen. Während die Linien entsprechend der Wellenlänge $\lambda = 21,5 \mu$ mit steigender Temp. nur etwas breiter u. diffuser werden, verschwindet die $\lambda = 48 \mu$ entsprechende Linie bei 900° absol. vollkommen. Dieses Verh. deutet auf das Verschwinden der entsprechenden Schwingungen im Krystall hin. (Ztschr. Physik 58. 250. 24/10. 1929. Moskau, Univ.) DADIEU.

Peter Pringsheim und M. Yost, *Über den Ramaneffekt einiger wässriger Lösungen*. Nach einer kurzen allgemeinen Einleitung werden die Ergebnisse der Ramanunters. an folgenden wss. Lsgg. mitgeteilt: H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, H_2SeO_3 , KHSeO_3 . Die Unters. wurden mit der bekannten WOODSchen Anordnung ausgeführt. Zu bemerken ist, daß das Beobachtungsrohr von einem doppelten Mantelgefäß umgeben war, wovon der äußere Teil zur Wasserkühlung, der innere zur eventuellen Aufnahme farbiger Filterflüssigkeiten verwendet werden konnte. Aus der Lage der Ramanfrequenzen geht hervor, daß das SO_4 -Ion u. das S_2O_3 -Ion analog gebaut sind, ein S also im S_2O_3 so gebunden sein müsse wie O. Im Gegensatz dazu weist das S_2O_6 -Ion im Ramanspektrum nur geringe Ähnlichkeit mit den beiden obengenannten Ionen auf; die beiden S-Atome dürften hier gleichwertig, und symmetrisch zueinander, sowie zu den O-Atomen gestellt sein ($\text{O}_3\text{-S-S-O}_3$). — Für NH_4 in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kann keine Frequenz angegeben werden, im Gegensatz zu NH_3 , das als Gas, Fl. u. Lsg. starke Ramanlinien gibt. Bei Unters. der selenigen Säure u. des KHSeO_3 treten ähnliche Verhältnisse auf wie bei H_2SO_4 u. den Sulfaten; eine in den Salzen einfache Linie, ist in der Säure verdoppelt u. zeigt sehr diffusen Charakter. Schließlich wird noch Uranylsulfat in H_2SO_4 untersucht u. eine von der grünen Hg-Linie (5461 Å) erregte Ramanfrequenz von 870 cm^{-1} gefunden. Genau von derselben Größe ist nach NICHOLS

u. HOWES (Fluorescenc of the Uranyl salt, Carnegie Inst. Washington 1919). der Abstand zwischen benachbarten Fluorescenzbanden derselben Lsg. (Ztschr. Physik 58. 1—6. 14/10. 1929. Berlin, Univ.) DADIEU.

Rudolf Ladenburg, *Über die Dispersion des Quecksilberdampfes im Ultraviolett und über einen quantitativen Zusammenhang zwischen Dispersion und Absorption.* Die Arbeit stellt einen ersten Beitrag zur Lösung der Aufgabe dar, die Dispersion einatomiger Gase u. Dämpfe unter wohldefinierten Bedingungen von Druck u. Temp. in einem möglichst weiten Druckintervall bis in die Nähe der Absorptionsstellen zu messen. Auf diese Weise können die f_0 -Werte einzeln bestimmt u. die Dispersion aus diesen Werten berechnet werden, womit eine scharfe Prüfung der Dispersionstheorie gegeben wäre. — Vf. berichtet von gemeinsam mit **Wolfsohn** ausgeführten Verss über die Dispersion des Hg-Dampfes. Die Verss. wurden mittels eines **JAMINS**chen Quarz-Interferentialrefraktors durchgeführt. Die Messungen in der Umgebung der Linie 2537 ergeben eine genaue Proportionalität zwischen Brechungsvermögen ($n - 1$) u. dem Druck im Gebiet von 0,02 bis 32 mm, d. h. die ermittelte Zahl \mathfrak{N} der Dispersions-elektronen ergibt sich innerhalb der Meßfehler von vorläufig einigen % in den genannten Druckgrenzen proportional der Zahl N der Hg-Atome. Der so berechnete Wert f_{2537} ($= \mathfrak{N}/N$) ist gleich 0,0255. Hieraus wird die spontane Übergangswahrscheinlichkeit A_{ki} des der Linie 2537 entsprechenden Quantensprunges $k - i$ berechnet. Es ist $A_{ki} = 0,9 \cdot 10^7$, u. da der höhere Zustand 3P_1 der Linie nur mit dem Zustand 1S_0 kombiniert, ist $1/A_{ki} = 1,1 \cdot 10^{-7}$ zugleich die mittlere Lebensdauer des Zustandes 3P_1 , in Übereinstimmung mit den Messungen über das Abklingverhalten der Kanalstrahlen u. den Messungen der Magnetrotation der Resonanzstrahlen. Die Beziehung zwischen Dispersion u. Übergangswahrscheinlichkeit ist auch aus Absorptionsmessungen nachprüfbar. Die Absorption ist quantenmäßig durch die Wahrscheinlichkeit eines erzwungenen Überganges von niedrigerem zu höherem Energiezustand bestimmt, u. diese ist mit der spontanen Übergangswahrscheinlichkeit durch die **EINSTEIN**sche Beziehung verknüpft, die außer universellen Konstanten nur Quantengewichte u. die Eigenfrequenz enthält. Andererseits ist in der Sprache der klass. Elektronentheorie die Absorption wieder durch die Zahl \mathfrak{N} der Dispersions-elektronen bestimmt, sei es, daß man die „Gesamtabsorption“ untersucht, die ein schmaler Befehc eines kontinuierlichen Spektrums im Gebiet der Absorptionslinie erfährt, sei es, daß man die „Linienabsorption“ mißt, die eine der Absorptionslinien ident. Emissionslinie im absorbierenden Dampfe erleidet. Die erstgenannte Methode wurde von **FÜCHTBAUER**, **JOOS** u. **DINKELACKER** (C. 1923. III. 520) beim Hg-Dampf an der Linie 2537 angewandt. Da diese Messungen unter Zusatz von Fremdgasen hohen Druckes ausgeführt wurden u. auf den Wert 0 des Fremdgasdruckes extrapoliert werden muß, entsteht eine gewisse Unsicherheit, aber der erhaltene Wert $f = 0,025$ steht in guter Übereinstimmung mit dem aus den Dispersionsmessungen bestimmten Wert. Eine weitere Prüfung erlauben Messungen der „Linienabsorption“, bei denen die Absorption der Strahlung einer Resonanzlampe in einer Schicht Hg-Dampf gleicher Temp. u. Dicke untersucht wird. Solche Messungen wurden zwischen -11 u. $+20^\circ$ von **H. KOPFERMANN** u. **W. Tietze** ausgeführt. Die Messungen stimmen bis auf kleine Unterschiede mit denen von **KUNZE** (C. 1928. II. 1652) überein. Als Endresultat ergibt sich im Druckintervall $7 \cdot 10^{-5}$ bis $1,4 \cdot 10^{-3}$ der Wert $f = 0,0055$. Dieser Wert stellt einen Mittelwert des f -Wertes der fünf Teillinien der Linie 2537 dar, u. zwar das algebraische Mittel, während die Messung der „Gesamtabsorption“ u. der Dispersion die Summe der f -Werte liefert. Das fünffache von 0,0055, ist 0,027₈, steht also in naher Übereinstimmung mit dem gemessenen Dispersionswert. Durch die vorliegende Arbeit ist wohl zum ersten Mal der sowohl von der Elektronen-, wie von der Quantentheorie geforderte quantitative Zusammenhang zwischen Stärke der Absorption u. Stärke der Dispersion exakt bewiesen. — Auf die Frage der absol. Berechenbarkeit des Brechungsquotienten geben die bisher erhaltenen Ergebnisse noch keine Antwort. Doch macht sich bereits bei 9 mm Druck der Einfluß der Linie 1849 bis in die Nähe der Linie 2537 bemerkbar; für den f -Wert der Linie 1849 ergibt sich aus den bisherigen Messungen zwischen 3000 u. 2300 Å: $f \sim 1$. Daß hier der f -Wert soviel größer als an der Linie 2537 ist, hängt damit zusammen, daß 2537 eine Kombinationslinie, 1849 dagegen eine Singlelinie ist. Aus dem gefundenen f -Wert berechnet sich die zugehörige mittlere Lebensdauer des Zustandes 1P_1 zu $1,4 \cdot 10^{-9}$. (Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1929. 1—5. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. für physikal. Chemie u. Elektrochemie.) LESZYNSKI.

Oskar Baudisch, *Über die Wirkung des Lichtes auf Ferrocyankaliumlösung* (II. Mitt.) (I. vgl. BAUDISCH u. BASS, C. 1922. III. 1155.) Wird eine klare, farblose $K_4Fe(CN)_6$ -Lsg. in CO_2 -haltigem W. im luftfreien System bestrahlt, so tritt fast momentan eine weiße Trübung u. allmählich ein weißer Nd. auf, indem das Licht in der schwach sauren Lsg. momentan Fe^{+} -Ionen erzeugt, die mit $K_4Fe(CN)_6$ bzw. mit dem im Licht gebildeten Kaliumpentacyanoferroat (Ferroaquisal) unter Bldg. weißer, zunächst z. T. kolloid gel. Ferrocyanide reagiert. Bei erneuter Bestrahlung der klaren, farblosen Lsg. nach Absetzenlassen des Nd. entsteht fast momentan eine intensive Gelbfärbung, die im Dunkeln in wenigen Minuten wieder vollkommen verblaßt. Die $K_4Fe(CN)_6$ -Lsg. erhält im Licht charakterist. Eigg., die sie im Dunkeln rasch verliert. Durch den Einfluß des Lichtes wird eine Koordinationsstelle frei, u. das gebildete neue „akt.“ Salz vermag bestimmte Stoffe in die innere Sphäre zu ziehen u. koordinativ zu binden. Es wurden z. B. Verb. von der Zus. :



isoliert. Für den Nachweis von Spuren durch Belichtung aus $K_4Fe(CN)_6$ entstandenen Ferroaquisalzes eignet sich vorzüglich wss. Nitrosobenzollsg., mit der ein gegen verd. Säuren u. Alkalien sehr beständiges Salz der Zus. II entsteht, dessen wss. Lsg., auch in starker Verdünnung, charakterist. violett gefärbt ist. Farbrrk., mit denen die geringsten Spuren O_2 in einer bestrahlten $K_4Fe(CN)_6$ -Lsg. nachgewiesen werden können, sind 1. blutrote Färbung mit 5-Aminouracil; 2. violette Färbung mit NaN_3 ; 3. tiefrote Färbung mit Phenolphthalin (red. Phenolphthalein). Die Rk. mit 5-Aminouracil beruht wahrscheinlich auf der Bldg. einer Einlagerungsverb.; während aber 5-Aminouracil mit $K_4Fe(CN)_6$ oder Ferroaquisal keine Farbrrk. gibt, oxydieren es Spuren akt. O_2 zu einem Aminoxyd bzw. Hydroxylamin, das mit $Fe(II)$ die tief blutrote Einlagerungsverb. bildet; empfindliche Rk. auf Pentacyanverb. u. auf O_2 . Die Violett-färbung mit NaN_3 beruht auf der Bldg. von violettem Na- bzw. K-Pentacyanoaquisferriat, neben einem komplexen, sehr leicht hydrolysierten Azid. Red. Phenolphthalin eignet sich in Abwesenheit von H_2O_2 sehr gut zum Nachweis geringster Mengen komplexer Ferriicyanide neben großen Mengen von Ferrocyaniden. Eine autoxydierte Ferroaquisalzlsg., die anfangs nur $Fe(II)$ u. aktivierten O_2 enthält, oxydiert die red. Phenolphthaleinlsg. nicht, während eine an der Luft belichtete $K_4Fe(CN)_6$ -Lsg. neben aktiviertem O_2 (Perooxydation) gleich im Beginn der Bestrahlung auch komplexe Ferriionen enthält u. daher mit Phenolphthalin Rotfärbung gibt; sehr wahrscheinlich besitzt der aus der inneren Sphäre durch Licht verdrängte Peroxosauerstoff ein stärkeres Oxydationsvermögen als im Dunkeln. Unterschied zwischen einem lufthaltigen u. luftfreien System: $K_4Fe(CN)_6$ wird in CO_2 -haltigem, O_2 -freien W. gel. u. KNO_3 zugesetzt; im langwelligen Licht entsteht sofort eine weiße Fällung, daneben eine im Dunkeln wieder verschwindende Gelbfärbung; in vollem Kohlenbogenlicht (Quarzkolben, sehr gute Kühlung) erscheinen dagegen intensiv grünblaue Streifen von Berlinerblau, indem durch das ultraviolette Licht aus KNO_3 O abgespalten wird, der die gleichzeitig gebildeten $Fe(II)$ -Ionen zu $Fe(III)$ -Ionen oxydiert. Wird derselbe Vers. unter Zusatz von KNO_3 u. NaN_3 ausgeführt, so entsteht in ultraviolettem Licht nicht Berlinerblau, sondern Ferriquisal, wobei die im Hals des Rk.-Gefäßes auftretenden tiefvioletten LIESEGANGSchen Ringe den kolloiden Charakter der Lichtrrk. anzeigen; im Dunkeln Verblassen des Violett u. allmählicher Übergang in Berlinerblau. — Wird $K_3Fe(CN)_6$ -Lsg. in Ggw. von NaN_3 u. Luft belichtet, so entstehen tief blaurote Schlieren, wahrscheinlich infolge Bldg. von Ferriquisal, da eine künstliche Mischung von Ferriquisal u. $K_3Fe(CN)_6$ eine ganz ähnliche Färbung liefert. Bei längerer Belichtung unter guter Kühlung läßt sich in der tiefvioletten Lsg. leicht die Bldg. von Ferriquisal nachweisen. — Bei Ersatz des NaN_3 durch Formaldoxim treten in einem luftfreien, schwach CO_2 -haltigen System, daß außer $K_4Fe(CN)_6$ noch NaN_3 enthält, im langwelligen Licht weiße LIESEGANGSche Ringe von Ferrocyanat auf; im kurzwelligen Licht Violett-färbung infolge O-Abspaltung aus dem Formaldoxim. — Die Technik des Arbeitens in völlig luftfreiem System wird beschrieben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2706. 6/11. 1929. New York, Rockefeller-Inst. f. mediz. Forschung.) KRÜGER.

Kali Pada Basu, *Die photochemische Reaktion zwischen Zimtsäure und Chlor in Tetrachlorkohlenstofflösung*. Die photochem. Rk. wird im weißen u. im monochromat.

Licht untersucht. Es ergibt sich, daß die Rk. in bezug auf Chlor monomolekular, unabhängig von der Zimtsäurekonz. verläuft. Die Quantenausbeute steigt bei kürzeren Wellenlängen bis zu 7 an, wobei der Temp.-Koeffizient abfällt. (Journ. Indian chem. Soc. 6. 341—52. 30/6. 1929. Dacca, Univ., Chem. Lab.) FARKAS.

R. M. Holmes und N. L. Walbridge, *Eine Photospannung an Seleneinkristallen*. Auf zwei parallelen Flächen eines *Se*-Kristalls wird eine durchsichtige Pt-Schicht durch Zerstäubung aufgebracht. Bei einseitiger Bestrahlung durch eine dieser beiden Pt-Filme tritt eine Potentialdifferenz zwischen den beiden auf, bei gleichzeitiger Bestrahlung beider verschwindet die Potentialdifferenz. Diese Spannung ist nicht thermoelektr. Natur, wächst mit der Strahlungsintensität an u. nähert sich einem Grenzwert von 130 mV bei 0,4 Lumen/qcm bei starker Bestrahlung. Der Photostrom wächst mit der Bestrahlung weiter an bis zu 5,5 Mikroampere bei 4 Lumen/qcm. Der Effekt ist für grünes Licht am stärksten. (Physical Rev. [2] 33. 281. Febr. Vermont, Univ. Vortrag auf d. Tag. d. Amer. Physik. Ges. 27.—31/12. 1928.) ERTZ.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

J. Ssyarkin, *Molekulare Quadrupole*. Die Moll. werden als Quadrupole betrachtet, im einfachsten Fall z. B. als ein linearer Quadrupol mit je einer gleichnamigen Ladung an den Enden u. zwei entgegengesetzten Ladungen in der Mitte. Die Wechselwrkg. ist durch Orientierungskräfte bedingt. Aus den Zustandsgleichungen wird für das *Quadrupolmoment* m die Formel $m = 10,07 \cdot 10^{-28} T_k^{4/3} / P_k^{5/6}$ ($T_k, P_k =$ krit. Temp. u. Druck) abgeleitet. Die errechneten Momentwerte sind kleiner als die nach DEBYE (gegenseitige Polarisation) u. nähern sich denen nach KEESOM. Es werden die Momente für verschiedene homologe Reihen berechnet. Das Moment wächst mit jeder CH_2 -Gruppe um $4 \cdot 10^{-26}$ bei KW-Stoffen u. um $3,7 \cdot 10^{-26}$ bei Aminen u. Estern. Isomere mit einer Seitenkette haben ein kleineres Moment als die mit normaler Kette, so z. B. bei Verb. des Typs $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ist es um 0,5 bis $1,9 \cdot 10^{-26}$ größer, als bei denen des Typs $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH}-$. In einer Tabelle werden Beispiele für die annähernde Additivität der Momente und die Konstanz der Momentsummen bei verschiedenen Rkk. gegeben. Für die Konstante von EÖTVÖS ergibt sich ein Wert 2,48, welcher nahe bei den experimentell gefundenen 2,1 liegt. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 61. 325—43. 1929. Iwanowo-Wosnessensk, Polytechn. Inst.) ANDRUSSOW.

L. Hartshorn und D. A. Oliver, *Über die Messung der Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten und eine Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von Benzol*. Vff. beabsichtigen durch genaue absol. Messungen der DE. von Fl. die Grundlagen für Vergleichsmessungen sicherzustellen. Es werden insbesondere die bei jeder Vers.-Anordnung auftretenden Streukapazitäten rechner. erfaßt u. in der Konstruktion der Apparat auf einen kleinen u. wohldefinierten Betrag herabgesetzt. Die Messung beruht auf einer Brückenmethode bei einer Frequenz von 1000. Ein Vergleich der Absolutmessung einer Fl. u. die Best. relativ zu Luft ergibt Übereinstimmung auf weniger als $\frac{1}{10000}$. — Messungen der DE. von Benzol werden bei 15° vorgenommen u. ergeben $2,2825 \pm 5$ (Proceed. Roy. Soc., London Serie A 123. 664—85. 6/4. 1929. National Physical Lab.) EISENSCHITZ.

Allen Astin, *Eine neue Methode zur Messung der Dielektrizitätskonstante leitender Flüssigkeiten*. Im Resonanzkreis liegen ein fixer u. ein veränderlicher Kondensator in Serie; an diesem wird der Spannungsabfall mittels Röhrenvoltmeter gemessen. Durch Veränderung der Kapazität wird der Spannungsabfall auf ein Maximum gebracht. Dessen Wert ist von der Leitfähigkeit der Kondensatorfüllung unabhängig. Mit einer solchen Apparat wird als Standardsubstanz Benzol gemessen. Weiter wird die DE. von Wasser, KCl-Lsg. (0,00 025 bis 0,003-molar), Rohrzuckerlsg. (0,10 bis 1,00 molar) bestimmt. Die Angabe von FÜRTH (C. 1927. II. 1595), daß die DE. von NaCl-Lsgg. von der Feldstärke abhängt, wird nachgeprüft. Die Feldstärke wird durch das Röhrenvoltmeter gemessen; eine Abhängigkeit wird weder bei NaCl noch bei KCl-Lsg. gefunden. Ferner wird der Fehler ermittelt, der bei zu starker Koppelung auftreten würde. Die Messungsergebnisse an KCl stimmen mit den bisher vorliegenden Werten nicht überein; er ist auch nicht in Übereinstimmung mit der Theorie von HÜCKEL. Die vom Vff. gegebenen Werte sind unter geringerer Koppelung gemessen als die aller anderen Autoren, die nach einer Resonanzmethode gearbeitet haben. (Physical Rev. [2] 34. 300—09. 15/7. 1929. New York, Univ. Heights.) EISENSCHITZ.

Angelika Székely, *Experimentelle Untersuchung über die Leitfähigkeit ionisierter Luft bei Hochfrequenz*. Vf. führt Messungen über die Leitfähigkeit ionisierter Luft für Wechselströme im negativen Glimmlicht aus, wobei die Wellenlänge von 22,2 bis 58 m variiert wird. Die Leitfähigkeit wird im Einklang mit der Theorie umgekehrt proportional zum Quadrat der Frequenz gefunden. Als Träger des Konvektionsstroms werden Elektronen erkannt, die mit den Gasroll. im Gleichgewicht stehen. (Ann. Physik [5] 3. 112—32. 2/10. 1929. Graz, Phys. Inst. d. Univ.) EISENSCHITZ.

Lewi Tonks und Irving Langmuir, *Allgemeine Theorie des „Plasma“ der Bogenentladung*. Vf. berechnet das Verh. des aus hochkonz. Ionen u. Elektronen bestehenden „Plasma“, welches bei der Bogenentladung auftritt, unter der Voraussetzung, daß die Ionen nur die durch das Potentialgefälle verursachte Geschwindigkeit haben, während die Geschwindigkeiten der Elektronen MAXWELLSche Verteilung zeigen. Die unter dieser Voraussetzung abgeleitete Beziehung liefert die noch fehlende Best.-Gleichung für den Zustand der positiven Säule. (Physical Rev. [2] 34. 876—922. 15/9. 1929. Schenectady, Res. Lab. Gen. El. Comp.) EISENSCHITZ.

Lucy J. Hayner und A. W. Hull, *Schroteffekt von Sekundärelektronen*. Der Schroteffekt der Sekundärelektronen von (5 verschiedenen) Elektronenröhren wird bei einer Frequenz von 10^6 gemessen. Kontrollbestzt. der Elektronenladung ergeben einen auf 1% richtigen Wert. Die mittlere Anzahl Sekundärelektronen pro Primärelektron betrug 1—4,5. Der Effekt an Gitter u. Platte wurde größer als der der Primärelektronen gefunden. Vf. schließen, daß die Sekundäremission auf den Stoß der Primärelektronen in einer Zeit von weniger als 10^{-5} Sek. folgt. (Physical Rev. [2] 33. 281. Febr. 1929. Gen. Electr. Comp. Vortrag auf d. Tag. d. Amer. Physik. Ges. 27.—31/12. 1928.) EISENSCHITZ.

K. G. Emeléus und Jean W. Beck, *Einkrystallkathoden*. Der n. Kathodenfall des Potentials einer Glimmentladung steht in Beziehung zur Austrittsarbeit für Elektronen aus dem Kathodenmaterial. Da bei einem Einkrystall die Austrittsarbeit für verschiedene Flächen möglicherweise verschieden groß ist, müßten die Entladungserscheinungen sich ändern, wenn statt polykristallinem Material ein Krystall als Kathode verwandt wird. — Vf. messen in einer Entladungsröhre mit einem Pyrit-einkrystall als Kathode das geringste Potential, bei dem noch Entladung sichtbar ist, in verschiedenen Gasen. Die Erscheinungen sind nicht anders wie bei polykristallinem Material. — Die Werte für den Kathodenfall sind nicht sicher, da O₂ u. Luft den Krystall angreifen. Aus den Messungen in N₂ u. Ne wird der wahrscheinlichste Wert entnommen. Daraus u. unter Benutzung der Werte für den Kathodenfall bei Fe u. die Austrittsarbeit von Fe ergibt sich die Austrittsarbeit für Pyrit zu 4,8 Volt. (Philos. Magazine [7] 8. 121—25. Juli 1929. Queen's Univ. of Belfast.) LORENZ.

L. Nordheim, *Probleme der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle*. Zusammenfassender Überblick. (Metall-Wirtschaft 8. 795—800. 16/8. 1929. Göttingen, Inst. f. theoret. Physik d. Univ.) LESZYNSKI.

W. Tuyn, *Einige Versuche über persistierende Ströme*. (Communicat. physical Lab. Univ. Leiden 1929. No. 198. 3—18. — C. 1929. II. 838 u. 1899.) K. WOLF.

F. Klaiber, *Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. I. Halleffekt und Leitfähigkeit des Schwefelsilbers*. Da das Auftreten des HALL-Effektes mit großer Wahrscheinlichkeit als Kriterium der Elektronen gegenüber der Ionenleitung anzusehen ist, wird er zur Aufklärung des Leitungsmechanismus von Ag₂S herangezogen. Zur Unters. kamen Platten, die aus gefälltem u. getrocknetem Ag₂S durch Pressen unter 3000 at, oder durch Schmelzen hergestellt worden waren. Diese werden noch nachträglich elektrolyt. von etwa vorhandenen Ag-Spuren befreit. An den Platten wurden HALL-Effekt u. Leitfähigkeit bei Temp. zwischen 140 u. 290° gemessen. Am Umwandlungspunkt von rhomb. in kub. Ag₂S bei 179° nimmt die Leitfähigkeit auf das 310-fache zu, der HALL-Effekt auf den 35. Teil ab. Ag₂S hat eine Leitfähigkeit, die 100-mal größer ist als die der bestleitenden Salzschnmelzen. Aus der guten Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeiten, nach mehrfacher Erhitzen u. Abkühlen ergibt sich, daß ihr hoher Wert nicht durch Ag-Fäden vorgetäuscht ist. Das Prod. aus HALL-Konstante u. Leitfähigkeit liegt innerhalb der bei Metallen beobachteten Grenzen. An kub. AgJ wird kein HALL-Effekt gefunden. Wenn der dem HALL-Effekt entsprechende Anteil der Leitfähigkeit des Ag₂S als Elektronenleitung gedeutet wird, ist seine hohe Leitfähigkeit nur mit einer abnorm hohen Beweglichkeit des Ag⁺-Ions zu formulieren. (Ann. Physik [5] 3. 229—52. 8/10. 1929. Erlangen, Phys. Inst. d. Univ.) EISENSCHITZ.

B. Brendel, O. Mittelstaedt und H. Sack, *Dispersion der elektrolytischen Leitfähigkeit*. Verbesserungen der früher beschriebenen Methode zur Leitfähigkeitsbest. bei Hochfrequenz (SACK, C. 1928. II. 1750) erlauben relative Messungen auf $\pm 1,5\%$ bei 10—30 m Wellenlänge. App. u. Methode werden beschrieben u. Messungen an $MgSO_4$ mitgeteilt. Die Ergebnisse werden mit den aus der Theorie von DEBYE u. FALKENHAGEN berechneten Werten verglichen. Die Übereinstimmung ist besonders bei niedrigen Konz. gut. Von einer Diskussion der Resultate ist abgesehen. (Physikal. Ztschr. 30. 576—78. 15/9. 1929. Leipzig, Physikal. Inst. d. Univ.) LORENZ.

Victor K. La Mer und R. Graham Cook, *Aktivitätskoeffizienten von Elektrolyten*. III. *Das Prinzip der spezifischen Wechselwirkung in Gemischen von Elektrolyten hoher Valenz*. (II. vgl. LA MER u. MASON, C. 1927. I. 3175.) Das Prinzip der „spezif. Wechselwrg. von Ionen“ (vgl. BRÖNSTED (C. 1923. III. 467) besagt, daß spezif. Effekte nur zwischen Ionen von entgegengesetztem Vorzeichen auftreten, während die Einw. von Ionen gleichen Zeichens aufeinander als gleichmäßig anzusehen ist. Dieses Prinzip ist bisher vornehmlich bei 1—1-wertigen Salzen angewandt worden; in der vorliegenden Unters. sollte namentlich die Gültigkeit bei höherwertigen Ionen geprüft werden. Untersucht wurden die Löslichkeiten von I. $Co(NH_3)_6[Co(NH_3)_5(NO_2)]_2$, II. $Co(NH_3)_6[Co(NH_3)_5(NO_2)_2]$, III. $Co(NH_3)_6Fe(CN)_6$ u. IV. $Co(NH_3)_6Co(CN)_6$ in Lsgg. von KNO_3 , KCl , K_2SO_4 , $NaNO_3$, $NaCl$, Na_2SO_4 , $Mg(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $La(NO_3)_3$ u. $LaCl_3$ in 0,1-n. Konz. Es war dabei fraglich, ob als Vergleich Lsgg. gleicher Konz. oder gleicher Ionenstärke geeignet waren. Es zeigte sich, daß nur dann, wenn beides konstant bleibt, das Prinzip gilt; es bleibt dann aber auch für höherwertige Ionen anwendbar. — Im Rahmen dieser Unters. wurden auch die Verss. von LA MER u. MASON (l. c.) nachgeprüft, die bei Unters. der Löslichkeit von I u. II in K_2SO_4 -Lsgg. starke Abweichungen von dem Grenzesetz von DEBYE gefunden hatten; die neuen Ergebnisse stimmen völlig mit den früheren überein; selbst bei Ionenstärken von 0,0001 μ versagt das Grenzesetz. Trotzdem behält auch hier das BRÖNSTEDSche Prinzip seine Gültigkeit. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2622—32. Sept. 1929.) KLEMM.

Victor K. La Mer und Frederick H. Goldman, *Aktivitätskoeffizienten von Elektrolyten*. IV. *Die Löslichkeiten von Lanthan- und Thalljodat in wässrigen Salzlösungen und das Prinzip der spezifischen Wechselwirkung*. (III. vgl. vorst. Ref.) Die Prüfung des BRÖNSTEDSchen Prinzips war bisher zumeist mit Co-Amminen erfolgt. Um zu zeigen, daß die erhaltenen Ergebnisse nicht spezif. für diese Salze sind, wurden entsprechende Messungen an $La(JO_3)_3$ u. zum Vergleich auch an $TlJO_3$ ausgeführt. Die Löslichkeitsbest. erfolgten in wss. Lsgg. der Chloride, Nitrate u. Sulfate von K, Na, Mg u. La bei 25°. Die übliche Form der DEBYE-HÜCKEL-Theorie gibt das Verh. von $La(JO_3)_3$ nur in KCl - u. $La(NO_3)_3$ -Lsgg. wieder; hier mündet die Aktivitätskurve in den theoret. Wert, u. die Abweichungen sind bei größeren Konz. — wie die Berücksichtigung der Ionenradien erfordert — negativ. In K_2SO_4 -Lsgg. dagegen finden sich wie bei den Co-Amminen, stets positive Abweichungen mit einem Maximum; selbst bei Konz. von 0,0002 Molen zugesetzten Salzes geht die Kurve nicht in die theoret. über. Dieses Verh. ist demnach allgemein u. nicht nur den Co-Amminen eigentümlich. — Bei $TlJO_3$ finden sich im K_2SO_4 - u. Na_2SO_4 -Lsgg. die gleichen Abweichungen, jedoch viel weniger ausgeprägt, nicht aber bei $MgSO_4$. Dagegen finden sich hier auch bei KCl positive Abweichungen. — Ein Vergleich mit den Werten von HARKINS u. PEARCE (Journ. Amer. chem. Soc. 38 [1916]. 2679) über die Löslichkeit von $La(JO_3)_3$ in $La(NO_3)_3$ -Lsgg. die LEWIS u. RANDALL angezweifelt haben, zeigt, daß die Bestst. dieser Autoren korrekt sind; nur ist von ihnen der Begriff „äquivalent“ für Doppelsalzen ungewöhnlich benutzt. — Schließlich wurde, wie in der entsprechenden Abhandlung, in 0,1-n. Lsgg. für beide Salze das BRÖNSTEDSche Prinzip geprüft. Es erwies sich auch hier unter den in III gegebenen Einschränkungen als gültig, auch dann, wenn das DEBYESche Grenzesetz nicht erfüllt war. — Am Schluß sind die Löslichkeitsverhältnisse von $TlCl$ u. $TlJO_3$ in einigen Salzlsgg. bei verschiedenen Konz., meist nach Literaturwerten, verglichen. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2632—45. Sept. 1929. New York, Columbia Univ.) KLEMM.

A. L. Robinson, *Die Siedepunktserhöhung von Acetonlösungen in Beziehung zur interionischen Attraktions Theorie*. Die Kp.-Erhöhung von aceton. Lsgg. von NaJ , $CoCl_2$ u. $La(NO_3)_3$ wird nach der Methode von MENRIES u. WRIGHT (C. 1922. IV. 209) gemessen, u. zwar sowohl die Hydrate als die anhydr. Salze. Die aus der Theorie von DEBYE u. HÜCKEL sich ergebende Beziehung $1 - f_0 = k \sqrt{c}$ ($f_0 = \text{osmot. Koef.}$

fizient, k eine vom effektiven Ionenradius abhängige Konstante) wird bestätigt. Es ergeben sich die folgenden Ionenradien: Na: 2,03, Co: 2,95, La: 4,42 Å. Ein Unterschied zwischen hydratisierten u. nicht hydratisierten Salzen wird nicht gefunden. Daraus schließt Vf., daß definierte Ionenhydrate nicht bestehen. Die Messungen erstrecken sich über das Konz.-Gebiet von $c = 0,001 \rightarrow 0,3$. (Journ. physical Chem. 33. 1193—99. Aug. 1929. Pittsburgh, Pennsylvania.) J. LANGE.

P. Walden und E. J. Birr, *Leitfähigkeitsmessungen in Acetonitril*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. C. 1929. I. 1311 u. die dort angeführten Zitate) werden die Leitfähigkeiten folgender Salze in Acetonitril gemessen: Tetramethylammoniumpikrat, Tetramethylammoniumperchlorat, Tetraäthylammoniumpikrat, Tetraäthylammoniumchlorid, Tetraäthylammoniumbromid, Tetraäthylammoniumjodid, Tetraäthylammoniumperchlorat, Tetraäthylammoniumnitrat, Tetrapropylammoniumpikrat, Tetrapropylammoniumjodid, Tetrapropylammoniumperchlorat, Äthylammoniumpikrat, Äthylammoniumchlorid, Äthylammoniumbromid, Äthylammoniumjodid, iso-Butylammoniumpikrat, iso-Butylammoniumchlorid, iso-Amylammoniumchlorid, n-Cetylammoniumpikrat, Dimethylammoniumchlorid, Diäthylammoniumpikrat, Diäthylammoniumchlorid, Diäthylammoniumjodid, Di-iso-amylammoniumchlorid, Triäthylammoniumpikrat, Triäthylammoniumchlorid, Lithiumpikrat, Natriumpikrat, Kalumpikrat, Kaliumjodid, Silberpikrat, Silberperchlorat, Silbernitrat, Bariumperchlorat, Ceronitrat. — Außerdem die D. u. Viscosität des reinen Lösungsm. Die Eigenleitfähigkeit des Acetonitrils wird nach sorgfältiger Dest. über P_2O_5 zu $9 \cdot 10^{-8}$ bestimmt gegenüber $5 \cdot 10^{-7}$ nach den Angaben früherer Autoren. Λ_∞ wird nach dem KOHLRAUSCHSchen Gesetz: $\Lambda_\infty = \Lambda_v + a \sqrt{c}$ ermittelt. Die experimentellen Werte für a werden mit den nach DEBYE-HÜCKEL u. ONSAGER berechneten verglichen. Bei den weitestgehend dissoziierten Salzen zeigt sich eine befriedigende Übereinstimmung beider Werte, während bei den schwachen Elektrolyten der experimentelle Wert bis zum 28-fachen des theoret. geforderten anwächst. — Vf. diskutieren die Ergebnisse für Λ_v/Λ_∞ u. a im Zusammenhang mit der chem. Konst. der einzelnen Salze, u. teilen die Salze danach in starke, schwache u. mittelstarke. Das Verh. je eines Vertreters dieser drei Klassen in verschiedenen Lösungsmitteln wird verglichen u. danach eine Zweiteilung der Solventien vorgenommen: 1. Nivellierende Lösungsm., wie W., Methyl-, Äthylalkohol: Sie bringen die schwachen Salze zu nahezu vollständiger Dissoziation u. heben sie damit auf das Niveau der starken. — 2. Differenzierende Lösungsm.: Acetonitril, Aceton, Äthylenchlorid u. Chlf. Sie differenzieren die Salze nach den erwähnten drei Gruppen. Diese Unterschiede der Lösungsm. sollen nicht auf deren elektr. Eigg. (Dipolmoment), sondern vielmehr auf ihrer chem. Konst. beruhen. — Das KOHLRAUSCHSche Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen: $\Lambda_\infty = l_A - l_K$ wird bestätigt, ebenso die Forderung des STOKESSchen Gesetzes, wonach der Temp.-Koeffizient der Ionenbeweglichkeit mit dem der Fluidität übereinstimmt. Die Beweglichkeiten der einzelnen Ionen werden auf Grund der WALDENSchen Regel: $\Lambda_\infty \cdot \eta = K$ u. ihrer Zerlegung: $\Lambda_\infty \cdot \eta = (l_K \eta + l_A \eta)$, sowie des Wertes $l_K \eta = 0,267$ für das Pikration berechnet. Die Ergebnisse sind in befriedigender Übereinstimmung mit Werten anderer Autoren, die aus Messungen der Überföhrungszahl stammen. Für die Konst. ergibt sich in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten von WALDEN für Tetraäthylammoniumpikrat in 6 verschiedenen Lösungsm. im Mittel 0,563. Der Wert ist also unabhängig vom Lösungsm. Für Tetramethylammoniumpikrat ist K im Mittel = 0,57 in folgenden Lösungsm.: Äthylalkohol, Aceton, Äthylchlorid, Acetonitril, Propionitril, Cyanessigsäureäthylester mit Abweichungen von höchstens 1%. Nur die Werte für W. u. Methylalkohol fallen mit 0,686 bzw. 0,626 aus dem Rahmen. Ebenso scheint Tetraäthylammoniumperchlorat der WALDENSchen Regel weitgehend zu gehorchen. — Unter der Annahme einer festhaftenden Hülle von Molekülen des Lösungsm. um das wandernde Ion u. der Gültigkeit des STOKESSchen Gesetzes berechnen Vf. das Vol. des hydratisierten Ions. Durch Differenzbildung aus dem nach Gittermessungen errechneten Vol. des nackten Ions werden die Solvatationszahlen einiger der gemessenen Ionen in verschiedenen Lösungsm. angegeben. — Die Ergebnisse der Arbeit sind in 56 Tabellen u. zahlreichen Diagrammen niedergelegt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 144. 269 bis 315. Okt. 1929. Rostock, Physiko-chem. Inst. d. Univ.) J. LANGE.

P. Walden und H. Gloy, *Untersuchungen in Kohlenwasserstoffen*. II. *Leitfähigkeitsmessungen von binären Salzen in Dichloräthylen und Tetrachloräthan*. (I. vgl. C. 1929. I. 1311; vgl. auch vorst. Ref.) A. Experimenteller Teil. Es werden Leitfähigkeitsmessungen in organ. Lösungsm. möglichst niedriger DE. ausgeführt: 1. In Dichlor-

äthylen (Isomerenmisch mit starker Begünstigung der cis-Form, $\epsilon = 6,7$. Die Anreicherung der cis-Form geschah durch fraktionierte Dest. des mit geglühtem K_2CO_3 behandelten techn. Prod.). 2. In *Tetrachloräthan* ($\epsilon = 8,2$). Untersucht wurden folgende Salze: *Tetraisoamylammoniumjodid*, *Tetraisoamylammoniumperchlorat*, *Tetraisoamylammoniumrhodanid*, *Tetraisoamylammoniumpikrat*, *Triisoamylammoniumjodid*, *Triisoamylammoniumpikrat*, *Diisoamylammoniumpikrat*, *Tetrapropylammoniumpikrat*, *Dimethylpyrropikrat*. Die Tetraalkylammoniumsalze werden benutzt wegen ihrer Eig. als starke Elektrolyte. Der iso-Amylrest wird eingeführt, um die Salze in den angegebenen Lösungsm. löslicher zu machen. — Zuerst werden orientierende Messungen bei geringeren Verdünnungen ($7,5 \cdot 10^3 < v < 2 \cdot 10^5$) ausgeführt. In diesem Konz.-

Gebiet wird besonders für das Dichloräthylen die WALDENSche Beziehung $\epsilon \sqrt{v_{\min.}} = K$ bestätigt. ϵ bedeutet hier die DE.-Konstante des Lösungsm., K eine Materialkonstante des gel. Salzes u. $v_{\min.}$ die Verdünnung, bei der die Λ_v -Kurve ein Minimum durchläuft u. jenseits welcher infolge Komplexbldg. ein Anstieg von Λ_v mit wachsender Konz. erfolgt. — Meßresultate bei hohen Verdünnungen ($v = 10^6 \text{ cm}^3$). 1. In *Dichloräthylen* (die Dichte, Eigenleitfähigkeit u. innere Reibung des erwähnten Isomerenmischens werden bestimmt). Die tetraalkylierten Salze zeigen eine verhältnismäßig hohe u. bis zu den höchsten Verdünnungen immer noch steigende Leitfähigkeit ($\Lambda_v \sim 10^3$). Die Di- u. trialkylierten Salze zeigen dagegen eine größenordnungsmäßig viel kleinere Leitfähigkeit ($\Lambda_v \sim 10^{-1}$) im Einklang mit den Ergebnissen früherer Arbeiten in Aceton u. Äthylchlorid. 2. In *Tetrachloräthan*, dessen Dichte u. innere Reibung neu bestimmt werden. Die Eigenleitfähigkeit war unmeßbar klein. In diesem Lösungsm. werden nur tetraalkylierte Salze gemessen. Sie zeigen ein etwa 10-mal kleineres Λ_v als in Dichloräthylen. In ähnlicher Weise unterscheiden sich die α -Werte des KOHLRAUSCHschen Gesetzes in beiden Lösungsmm. Die Meßergebnisse sind in 19 Tabellen u. 4 Diagrammen niedergelegt.

B. Theoretischer Teil. An Hand von Belegtabellen wird gezeigt, daß sich die beobachteten Werte in beiden Lösungsmm. für die tetraalkylierten Salze sowohl durch das KOHLRAUSCHsche \sqrt{v} -Gesetz, als auch durch eine gleichgebaute $\sqrt[3]{v}$ -Formel u. die WALDENSche $v^{0,45}$ -Formel wiedergeben lassen. Die obere Grenze des $\sqrt[3]{v}$ -Gesetzes läßt sich in befriedigender Weise durch die Beziehung $\epsilon \sqrt[3]{v_{\min.}} = K$ wiedergeben, wobei $v_{\min.}$ für die verschiedenen Salze nahezu denselben Wert besitzt. $v_{\min.} \sim 67\,000$ l für Dichloräthylen, $v_{\min.} \sim 37\,000$ l für Tetrachloräthan. Auch für diese schlechtleitenden Lösungsmm. werden die WALDENSchen Beziehungen bestätigt: 1. $1/\Lambda \cdot d\Lambda/dT = 1/f \cdot d^2f/dT^2$, wobei f die Fluidität $= 1/\eta$ bedeutet, 2. $\Lambda_{\infty} \cdot \eta^t = K$. Letztere Beziehung wird zur Berechnung der Beweglichkeiten der untersuchten Ionen benutzt. — Vff. prüfen die Frage, ob das Massenwirkungsgesetz, das in W. mit seiner hohen DE. nur für schwache Elektrolyte gilt, in Lösungsmm. mit niedriger DE. auch für entsprechend stärkere Elektrolyte Gültigkeit besitzt. Es wird deshalb aus den $\Lambda_v/\Lambda_{\infty}$ -Werten die OSTWALDSche Konstante berechnet, die sich in mehreren Fällen über ein größeres Konz.-Gebiet auch tatsächlich als befriedigend konstant erweist. Bei der Prüfung der ONSAGERSchen Gleichung finden Vff. eine um so größere Diskrepanz zwischen beobachteten u. berechneten Werten, je kleiner die DE. des Lösungsm. ist. Vff. schließen daraus, daß die rein physikal. Behandlung des Problems der starken Elektrolyte (Theorie von DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER) nicht genügt, u. daß vielmehr die spez. chem. Einflüsse in jedem Einzelfall berücksichtigt werden müssen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 144. 395—440. Nov. 1929. Rostock, Phys.-chem. Inst. d. Univ.)

J. LANGE.

C. Marie und G. Lejeune, *Elektrolytische Oxydation von Äther in Gegenwart von Überchlorsäure*. (Vgl. C. 1929. II. 842 u. auch C. 1928. II. 1861.) Vff. elektrolysieren unter Kühlung u. Verwendung von Pt-Elektroden mit 20 V u. 3 A. ein Gemisch von 20 ccm $HClO_4$ (D. 1,71) u. 150 ccm Ä. Kathod. entwickelt sich H_2 , daneben bildet sich mit einer Ausbeute von 30% Acetaldehyd, O_2 -Entw. an der Anode tritt nicht auf. Die Elektroden werden nicht angegriffen, nur oberflächlich oxydiert. (Annales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. 447—49. Juli-Aug. 1929. Paris.) R. K. MÜLLER.

A. E. Brodsky und F. I. Trachtenberg, *Untersuchungen über die Chinhydron-elektroden*. Die Potentiale einer Chinhydron-elektrode gegen Chinhydron-Hydrochinon-elektroden, deren Hydrochinonkonz. variiert wird, werden gemessen, u. zwar in W., Methyl- u. Äthylalkohol verschiedenen W.-Geh. Hieraus wird die Löslichkeit des

Chinhydrone in den genannten Lösungsm. berechnet. Die berechneten Werte stimmen mit den analyt. gefundenen Löslichkeiten überein, was die osmot. Theorie der galvan. Löslichkeit von Chinhydrone in Mol./l (L.):

Lösungsmittel	<i>t</i>	L.	L. analyt.
H ₂ O	20	0,016	0,016
26,6% C ₂ H ₅ OH	20	0,026	0,030
49,5% „	20	0,067	0,068
99,9% „	20	0,12	—
50,5% CH ₃ OH	18,7	0,061	0,07 (20°)
99,9% „	23	(0,15)	etwa 0,15

Ketten für diese Spezialfälle erneut bestätigt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 143. 287—300. Sept. 1929. Dnepropetrowsk, Lab. f. phys. Chem. d. Berginst. u. ukrain. Inst. f. physikal. Chem.)

B. Cabrera und A. Duperier, *Über die magnetischen Eigenschaften der seltenen Erden.* (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. 671—82. Juli/Aug. 1929. Madrid. — C. 1929. II. 2159.)

J. LANGE.

R. K. MÜLLER.

Richard M. Bozorth, *Barkhauseneffekt in Eisen, Nickel und Permallegierung. I. Messung der diskontinuierlichen Änderung bei der Magnetisierung.* Ausführlichere Angaben über die in C. 1929. II. 2160 ref. Unters. (Physical Rev. [2] 34. 772—84. 1/9. 1929. New York, Bell Telephone Lab.)

LORENZ.

E. Bauer, *Die thermoelastischen Eigenschaften der ferromagnetischen Metalle und das Molekularfeld.* Unters. über die WEISSsche Theorie. (Journ. Physique Radium [6] 10. 345—59. Okt. 1929.)

WRESCHNER.

Erik A. Holm, *Über den sogenannten Samazustand.* Vf. untersucht mittels des schon früher (Compt. rend. Acad. Sciences 187 [1928]. 531) verwandten App. den SAMA-Zustand von fester kryst. Diacetonxylose bei Zimmertemp. Als Vergleichsgas diente Luft. Der Maximaldruck des Diacetonxylosedampfes bei 15° wurde mit einem KNUDSEN-Manometer zu $1,0 \cdot 10^{-4}$ mm Hg gemessen. — Zwei Verss. wurden angestellt, die innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen. Der Effekt ist bei dem schweren Dampf größer als bei den früher untersuchten Gasen (Luft, CO₂). Da Werte für die spezif. Wärme des Dampfes von Diacetonxylose fehlen, läßt sich der Temp.-Gradient aus den Verss. nicht berechnen. Da aber Fehlerquellen ausgeschlossen erscheinen, sind die Verss. trotzdem eine Stütze für die Theorie des SAMA-Zustandes (dauernder Temp.-Gradient durch Gravitation allein hervorgerufen; vgl. HOLM, Arkiv f. mat., astr. o. fys., Stockholm 21 A. Nr. 12 [1928]. 1—72). (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 483—84. 30/9. 1929.)

LORENZ.

Wilhelm Anderson, *Über den Samazustand „erster Art“ und „zweiter Art“.* Unter Samazustand versteht man den Temp.-Zustand eines Körpers, bei dem ein dauernder Temp.-Gradient durch Gravitationskraft allein erzeugt wird. Vf. zeigt, daß zwei verschiedene Arten des Samazustandes existieren müssen (die aber auch gleichzeitig bei einem u. demselben Körper auftreten können. Der Samazustand „erster Art“ wird durch das Versagen des MAXWELLSchen Gesetzes bei sehr schnellen Gasmoll. verursacht, der Samazustand „zweiter Art“ wird dadurch hervorgerufen, daß Wärmeenergie, wie jede andere Energie, Gewicht hat. (Ztschr. Physik 58. 440—42. 1/11. 1929. Dorpat.)

LESZYNSKI.

Léon Schames, *Wo tritt der größte Joule-Thomson-Effekt auf?* Die Inversionskurve für den differentialen JOULE-THOMSON-Effekt schneidet die Dampfdruckkurve u. die Linie $p = 0$ u. verläuft weiter im Gebiet negativer Drucke. Im stabilen Gebiet tritt der größte Effekt im Schnittpunkt der differentialen Inversionskurve mit der Dampfdruckkurve auf. Dieser Punkt wird aus Zustandsdiagrammen für verschiedene Gase abgeleitet. Empir. ergibt sich, daß die betreffende Schnittpunkttemp. gleich derjenigen ist, wo der Wert der Enthalpie auf der Grenzkurve ein Maximum aufweist. (Ztschr. Physik 57. 808—14. 7/10. 1929. Straßburg.)

W. A. ROTH.

H. van der Horst, *Messungen des Spannungskoeffizienten von Helium mit dem Zweck, die Lage des absoluten Nullpunktes zu bestimmen.* (Vgl. nachst. Ref.) Vf. nennt die auf Spannungskoeffizienten beruhende Gasthermometerskala die „AVO-GADRO-Skala“ im Gegensatz zu der absoluten oder „KELVIN-Skala“, die für ideale Gase ident. sind. Bisher galt nach Messungen in Leiden $\alpha_A = 0,00366174$, $0^\circ \text{C} = 273,094^\circ \text{K}$. Für Helium ist α_v zwischen 0 u. 100°C $0,0036614$; aus Differential-

messungen mit H_2 folgt die fast gleiche Zahl 0,0036612 für α_A . Nach Messungen von HENNING u. HEUSE (P.-T. R. 1921) ist $\alpha_A = 0,0036604$ u. $0^\circ C = 273,20^\circ K$, der fundamentale Spannungskoeffizient für He 0,0036600. Neue, genaue Verss. wurden 1927 in Leiden angestellt, deren Technik genau beschrieben wird. Das Resultat der Messungen mit zwei verschiedenen großen Gefäßen aus Jenaer Glas 16^{III} ist $\alpha_A = 0,00366145$; $0^\circ C = 273,12^\circ K$. Zunächst wird in Leiden weiter mit $\alpha_A = 0,00366174$ gerechnet. (Vgl. hierzu HEUSE u. OTTO [P.-T. R.], C. 1929. II. 2867, die 0,0036608 finden.) (Physica 9. 331—36. 1929. Leiden.) W. A. ROTH.

Léon Schames, *Ausdehnungs- und Spannungskoeffizient der Gase und die absolute Temperatur des Eispunktes.* (Vgl. vorst. Ref.) Für kleine Drucke gelten für den mittleren Ausdehnungskoeffizienten $\bar{\alpha}$ u. den mittleren Spannungskoeffizienten β die Formeln: $\bar{\alpha} = \alpha_A + x \cdot p_0$, $\beta = \beta_A + y \cdot p_0$; $\alpha_A = \beta_A = 1/T_0$. Statt x u. y empir. zu bestimmen, leitet Vf. die Größen aus dem zweiten Virialkoeffizienten B ab ($p v = RT + B p$). B_0 u. B_{100} lassen sich aus Beobachtungen in der P. T. R. u. in Leiden ableiten; die Werte werden gemittelt u. mit den besten Zahlen für $\bar{\alpha}$ u. β kombiniert. 16 Beobachtungen von HENNING u. HEUSE (1921) führen zu $\alpha_A = \beta_A = 0,00366084$, 13 von CHAPUIS (1914) zu 0,00366147; Mittel 0,0036611, $0^\circ C = 273,14 \pm 0,01^\circ$. (Ztschr. Physik 57. 804—07. 7/10. 1929. Straßburg.) W. A. ROTH.

Witold Jazyna (Jacyno), *Über die Anomalie des Wassers.* II. (I. vgl. C. 1929. II. 2758.) Es wird eine einfache Deutung der W.-Anomalie zwischen 0 u. 4° mit Hilfe der Annahme gegeben, daß bei 0° u. 760 mm Hg der Schmelzprozeß nicht völlig (nur etwa zu $98,3\%$) beendet ist. Zwischen den Temp.-Grenzen von 0 u. 30° besteht noch ein Restschmelzprozeß (Emulsionserscheinung), in dem die übrigbleibenden (etwa $1,7\%$), in der Fl. suspendierten Eiskristalle zerstört werden. (Ztschr. Physik 58. 429—35. 1/11. 1929. Leningrad, Technol. Inst.) LESZYNSKI.

Witold Jazyna (Jacyno), *Die innere potentielle Energie und Ausdehnungskoeffizienten des Wasser.* III. (II. vgl. vorst. Ref.) Mit Hilfe der sogenannten Übergangszahl u. der CALLENDARschen Daten für das krit. Gebiet wird die mittlere Fl.-Wärme für H_2O zu 498 cal berechnet, u. es werden die Änderungen der inneren potentiellen Energie von 0° bis zu verschiedenen Siedetemp., die Änderungen des inneren Druckes von der oberen Grenze des Schmelzgebietes u. die Änderungen des inneren bzw. wahren Ausdehnungskoeffizienten von 0° bis zum krit. Gebiet für H_2O bestimmt. (Ztschr. Physik 58. 436—39. 1/11. 1929. Leningrad, Technol. Inst.) LESZYNSKI.

J. R. Eckman und Frederick D. Rossini, *Die Bildungswärme von Schwefeldioxyd.* BERTHELOTS u. THOMSENS Werte differieren um $2,5\%$. Die Schwierigkeit, daß SO_3 neben SO_2 entsteht, überwinden die Vff. dadurch, daß sie O_2 auf S-Dampf einwirken lassen, den sie im App. durch elektr. Heizung aus rhomb. S entwickeln. Dabei entsteht kein SO_3 . Das Rk.-Gefäß mit rhomb. S ist unten mit einem Vakuummantel umgeben; der Heizwiderstand aus Pt befindet sich unten im S; vor dem Heizen wird O_2 -freier N_2 eingeleitet, dann reiner O_2 , zum Schluß wieder N_2 . Die Gase treten durch eine Glasspirale, die sich im Calorimeterwasser befindet, aus. Das SO_2 wird in NaOH-Asbest („Ascarit“) absorbiert. Der S wird aus Thiosulfat hergestellt u. mehrfach im Vakuum dest. Alle Gewichte werden aufs Vakuum reduziert, die Temp. mit einem Pt-Widerstandsthermometer auf ca. $0,0001^\circ$ gemessen; Eichung elektr.; Wasserwert ca. 3700 g; Umrechnungsfaktor von absol. Joules in cal.₁₅ $4,185$; Vers.-Temp. 25° ; angewandte Menge ca. 4 g S. Resultat: $296\ 890 \pm 200$ absol. Joule oder $70,94 \pm 0,05$ kcal.₁₅ pro $32,015$ g rhomb. S; das Resultat ist fast das von THOMSEN. Eine kleine Korrektur für teilweise Umwandlung des übrigbleibenden S in monoklinen S wird angebracht. (Bureau Standards Journ. Res. 3. 597—618. Okt. 1929. Washington, Bureau of Standards.) W. A. ROTH.

A₉. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Kunio Ando, *Über die Kolloidstabilität schwer löslicher Salze.* Alle swl., aber echt l. heteropolaren Pulver lassen sich in die Gruppe der fakultativen Kolloide (vgl. MICHAELIS u. DOKAN, C. 1925. II. 2247) einordnen. Vf. untersucht die Kolloidbeständigkeit einer großen Anzahl solcher durch Fällung erhaltener Pulver bei verschiedener Konz. der reagierenden Lsgg. u. Überschub des einen oder des anderen Elektrolyten u. unterscheidet fünf Gruppen: I. Pulver, die sowohl bei Überschub von Kationen als auch bei Überschub von Anionen ganz beständige Kolloide bilden: Hg-Oxalat. II. Pulver, die beim Überschub der einen Ionenart ganz beständig, beim Überschub der anderen unbeständig sind: AgJ, HgJ, PbCrO₄, CuCrO₄; nur ThFe(CN)₆

ist unbeständig bei Überschuß von Kationen. III. *Berliner Blau* u. *Ferrocyanokupfer*. Die Kolloide dieser Gruppe sind wie die Mehrzahl derjenigen der 2. Gruppe beim Überschuß von Anionen erheblich beständiger als beim Überschuß von Kationen IV. Bei Überschuß von Kationen oder Anionen in wenigen Min. Nd.: *Ca-Oxalat*, *BaSO₄* (bei Anionenüberschuß etwas beständiger), *BaCrO₄*. V. Zunächst klare Lsgg., nach 24 Stdn. Opalescenz, nach 3—4 Tagen Ndd., Unterschied zwischen Kationen- u. Anionenüberschuß nicht merkbar: *Al-Ferrocyanid*, *Al-Ferricyanid*, *Th-Ferrocyanid*. — Für die Stabilisierung des Pulvers muß die Ladung unentbehrlich sein; elektroendosmot. Vers. zufolge ist sie aber nicht allein maßgebend. Die Tatsache, daß die entstehenden Kolloide meist bei Anionenüberschuß beständiger sind als bei Kationenüberschuß beruht vielleicht darauf, daß die Anionen im allgemeinen stärker hydratisiert sind als die Kationen u. die im Überschuß adsorbierten Anionen mehr Hydratation mit sich bringen als die im Überschuß adsorbierten Kationen. (Journ. Biochemistry 9. 215—31. 1928. Aichi, Medizin. Univ.) KRÜGER.

Paul Stamberger, *Untersuchung der Dampfdruckverminderung von Kautschukgallerten*. Es werden die Dampfdrucke von Gummilsgg. verschiedener Konz. in Bzl., Chlf. u. CS₂ gemessen, u. zwar wurde 1. der Kautschuk mit einer Lsg. des Lösungsm. in Paraffin von bekanntem Dampfdruck in Verb. gebracht, u. die Aufnahme an Lösungsmittel gewogen, u. 2. wurden stat. Messungen ausgeführt. App. im Original. — Die Kurven weichen insofern von denen n. Lsgg. ab, als bis zu Konz. von 10—20% Gummi der Dampfdruck unverändert bleibt; erst bei stärkeren Konz. fällt er stark ab. Vf. schließt, daß das Lösungsm. erst dann seine Aktivität verliert, wenn es in die Wirkungssphäre der Moll. kommt. Es wird angenommen, daß das Lösungsm. durch die Moll. der Gallerte in Form einer solvatisierten Schicht gebunden wird. Damit werden Dampfdruck, Quelldruck usw. genügend erklärt; der ganze Prozeß ist ähnlich einer Lsg. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2318—26. Okt. London, Univ.) KLEMM.

Kozo Hirota, *Über die empirische Gleichung für die Gelatinierungsgeschwindigkeit*. (Untersuchungen über Koagulation II.) (I. vgl. SHOJI, C. 1920. I. 128.) Die von SHOJI für die Gelatinierungsgeschwindigkeit von Gelatine aufgestellte Gleichung: $\eta - \eta_i = \mu t / (1 + \mu t / \lambda)$, wird durch viscosimetr. Bestst. an 2,5—5%ig. Lsgg. bestätigt. Die krit. Konz. mit $\lambda = \infty$ ist 3,8%, μ nimmt direkt proportional der Gelatinekonz. zu, die Geschwindigkeit der Zunahme ist jedoch in einer weniger als 3,8%ig. Lsg. geringer als in einer mehr als 3,8%ig. Lsg. — Die Gelatinierung 0,05—0,175%ig. Agarsole scheint dem Typus der verdünnteren Gelatinesole anzugehören; die Bestätigung der Anwendbarkeit der empir. Formel ist jedoch aus mathemat. Gründen nicht möglich. Unterhalb 0,15% ist die maximale Viscosität nahezu proportional der Konz. 4—5-std. Erhitzen auf 98° vermindert die Viscosität. (Journ. Biochemistry 9. 103—15. 1928. Kyoto, Imp. Univ.) KRÜGER.

Bhupendra Nath Ghosh, *Die Wirkung von Proteinen auf die Koagulation von Bentonit-suspensionen durch Elektrolyte*. Vf. untersucht den Einfluß der Zufügung von Solen von *Gelatine*, *Casein* u. *Eialbumin* auf die Koagulation von *Bentonit-suspensionen* (1 g Bentonit in 100 ccm Sol) durch NaCl bzw. BaCl₂ bei verschiedenen pr. Auf der alkal. Seite ihrer isoelektr. Punkte können die Proteine die Suspension nicht koagulieren, machen sie aber ausgesprochen sensitiv gegen die Wrkg. der Elektrolyte; auf der sauren Seite bewirken sie Koagulation ohne Addition irgendeines Salzes. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2285—90. Okt. London, Univ. Coll.) BEHRLE.

A. v. Buzágh, *Über die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Zeolith-suspensionen*. (Vgl. C. 1929. II. 1634.) Es wird die kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit von elektrodialysiertem *Chabasit* u. von elektrodialysierten synthet. *Aluminiumsilicat*teilen in Ggw. von verschiedenen Elektrolyten gemessen. Da das K sich nur schwer mittels der Elektrodialyse aus den Zeolithen entfernen läßt, wurde der verwendete gepulverte K-haltige Chabasit vor der Elektrodialyse längere Zeit in einer CaCl₂-Lsg. liegen gelassen. Man erhält nach der Elektrodialyse dann ein fast reines Aluminiumsilicat. Das künstliche Aluminiumsilicat wurde durch Versetzen einer 2% Na-Silicat-lsg. mit einer AlCl₃-Lsg. hergestellt. Der erhaltene Nd. wurde gewaschen, getrocknet in W. suspendiert u. dann elektrodialysiert. — Na- u. K-Hydroxyde wirken in kleineren Konz. erhöhend, in größeren erniedrigend auf das elektrokinet. Potential, während Ca- u. Ba-Hydroxyd nur eine erniedrigende Wrkg. ausübt. — Die Chloride von ein- u. zweiwertigen Kationen zeigen die entladende Wrkg. in folgender Reihe: NaCl < KCl < CaCl₂ < BaCl₂, es ist also bei elektrodialysiertem Chabasit, ebenso wie beim künstlichen Aluminiumsilicat keine Umkehrung der Reihenfolge der zweiwertigen

Kationen wie bei den nicht elektrodialysierten Zeolithen zu beobachten. — $AlCl_3$ u. $ThCl_4$ wirken in kleinen Konz. entladend, in größeren umladend u. in noch größeren Konz. wieder im positiven Gebiete entladend. Die elektrodialysierten Zeolithsuspensionen verhalten sich demnach bzgl. ihrer elektrokinet. Erscheinungen ebenso wie andere suspendierte Stoffe, die im W. negativen Charakter haben. (Kolloid-Ztschr. 49. 35—39. Sept. 1929. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. u. Elektrochem.)

Emil Hatschek, *Gasblasen in isotropen und deformierten Gelatinegelelen*. (Vgl. C. 1929. II. 271.) Vf. diskutiert die Form von in isotropen Gelatinegelellerten auftretenden Blasen. Unter der Annahme, daß die Blasenbildung dadurch zustande kommt, daß eine zunächst vorhandene sphär. Blase sich ausdehnt u. der Gasdruck in ihr solange wächst, bis eine lokale Zerreißung eintritt, wird die mögliche Form so entstandener Blasen oder Spalten diskutiert u. in Übereinstimmung mit beobachteten Blasenformen gefunden. Vf. macht seine Vorstellung dadurch wahrscheinlich, daß er künstlich in einem Gelatinegel durch Einpressen von Fl. Blasen erzeugt, die durch Überdruck zu linsenförmigen Spalten u. Blasen werden, wie sie sonst zu beobachten sind. In durch Kompression dauernd verkürzten Gelatinezylindern treten Blasen auf, deren Achsenrichtung der Richtung der Kompression parallel ist. Werden Blasen erzeugt, während die Deformation noch reversibel ist, so sind ihre Achsen senkrecht zur Deformationsrichtung. Bei dauernd gedehnten Zylindern sind die Blasenachsen senkrecht zur Dehnungsrichtung, bei reversibler Dehnung parallel zu ihnen. Die Richtung der Blasenachsen ist nach Auffassung des Vfs. die, in der die Zugfestigkeit durch die Deformation ein Minimum geworden ist. Die daraus sich ergebenden Konsequenzen für das Verh. der Zugfestigkeit in deformierten Gelen wird diskutiert. (Kolloid-Ztschr. 49. 244—49. Nov. 1929. London.)

LINDAU.

N. K. Adam, *Die Auslegung des Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung*. RAMSEY u. SHIELDS (Philos. Trans. Roy. Soc. London. Abt. A. 1893. 647) wiesen auf die gewisse Analogie zwischen dem ziemlich linearen Steigen der Oberflächenspannung bei fallender Temp. u. dem linearen Steigen des Gasdrucks beim Steigen der Temp. hin. Vf. sucht diesem einen Mechanismus unterzulegen: In der Oberfläche besteht eine Grenze, auf welche die Moll. in der Oberfläche einen therm. Druck F ausüben. Daraus lassen sich Gleichungen ableiten, die den Einfluß verschiedener Bedingungen auf die EÖTVÖS-Konstante k aufzuzeigen gestatten. Es wird $k = d/dT (F[Mv]^{2/3})$. Sind die Moll. kugelförmig, so ist ihre Zahl/qem $N_0 = n(N/Mv)^{2/3}$ (N AVOGADROSche Zahl, n molekulare Dicke der Oberfläche). Also: $d/dT (F/N_0) = k/n \cdot N^{2/3} = 1,395 \cdot 10^{-16} k/n$. Ist A die Fläche/Mol., $F/N_0 = F \cdot A$, so ist $d/dT (F \cdot A) = R = 1,372 \cdot 10^{-16}$, welches Ergebnis auch durch Differentiation der Zustandsgleichung eines zweidimensionalen Gases $F \cdot A = RT$ zu erhalten ist. Unter der Annahme, daß F sich mit der Temp. ändert wie bei einem zweidimensionalen Gase, wird $k = 0,985 n$; k ergibt sich also in der Größenordnung der experimentell bestimmten Werte, da n (molekulare Dicke der Oberfläche) klein ist. — Assoziation der Moll. wird auf Grund der obigen Theorie bewirkt, daß sich k umgekehrt wie die $2/3$ -Potenz des Assoziationsgrades ändert, da die Zahl der Oberflächennoll. in demselben Verhältnis variiert. Langgestreckte Mol.-Gestalt u. Orientierung der Moll. senkrecht zur Oberfläche wird die Zahl der Moll. in der Oberfläche wachsen lassen, u. daher ein Ansteigen von k bedingen. Sind die Moll. x -mal so lang wie dick, dann ist die Zahl der Moll. in der Ober-

	γ bei 100 dyn/cm	$-\frac{d\gamma}{dT}$	Temp.-Bereich
Caprylsäure	22,5	0,080	20—140°
Laurinsäure	24,6	0,075	50—150°
Palmitinsäure	25,9	0,075	65—170°
Eikosansäure	26,7	0,068	80—200°
Hexadecylalkohol	25,1	0,078	50—180°
Palmitinsäurechlorid	25,0	0,090	20—130°
α -Brompalmitinsäure	27,4	0,072	60—150°
Pentaerythrittetrapalmitat	26,6	0,064	80—190° ($k = 6,1$)
Tetradekan	20,2	0,085	20—150°
Triakontan	25,4	0,070	75—175°

fläche $n x^{2/3} (N/M v)^{1/3}$, u. k wird wie $x^{2/3}$ wachsen. Weiter wird k noch beeinflusst werden durch Anziehungskräfte zwischen den Moll., durch die Zahl der Freiheitsgrade der Moll. u. durch andere Faktoren, die den therm. Druck in der Oberfläche von dem eines idealen zweidimensionalen Gases abweichen lassen.

Vf. bestimmt die Oberflächenspannung γ u. ihren Temp.-Koeffizienten von langkettigen Verb. mittels der Methode von SUGDEN (vgl. obige Tabelle).

Aus diesen Werten u. aus Literaturwerten lassen sich folgende Regelmäßigkeiten für den Gang von $-d\gamma/dT$ aufweisen: Die Werte von $-d\gamma/dT$ werden mit wachsender Länge der C-Kette niedriger u. nähern sich asymptot. einem Grenzwert. Dieser Grenzwert liegt für die KW-stoffe, die Säuren u. wahrscheinlich auch für die Amine bei rund 0,07, für die Triglyceride bei 0,053. Die Säuren, Triglyceride u. Amine nähern sich dem Grenzwert, wenn die Kette 10 C-Atome lang geworden ist; die KW-stoffe erst bei einer Kette von 20 Atomen. Diese Resultate lassen sich leicht durch eine Orientierung der Moll. in der Oberfläche verstehen, die nahezu vollständig u. gleich in den betrachteten Reihen wird, wenn die C-Kette 10 Atome lang ist u. ein polares Ende besitzt. Bei den KW-stoffen ist die Orientierung infolge Fehlens des polaren Endes erst bei 20 C-Atomen in der Kette vollständig. Der niedrigere Grenzwert bei den Triglyceriden läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß die Schwingungsintensität der Moll. der Triglyceride geringer ist als die dreier einzelner Ketten. (Philos. Magazine [7] 8. 539—47. Okt. 1929. Sheffield, Univ.)

LORENZ.

Ryuzo Sugino, *Der Einfluß eines Zusatzes von Protein auf die Oberflächenspannung einer Lösung von glykocholsaurem Natrium*. Messung der Oberflächenspannung von Na-Glykocholatlg., Caseinlg. (HAMMARSTEN), Lsgg. von Na-Glykocholat + Casein, Hämoglobin bzw. Protamin (Salmin) bei verschiedenem p_H u. verschiedener Konz. mit dem TRAUBESCHEN Stalagmometer. Das Protamin war nicht oberflächenakt. Nur bei solchen p_H -Werten wird die Oberflächenaktivität der Glykocholatlg. durch die Ggw. von Protein verändert, wo das Protein als Kation vorliegt; die Veränderung wird durch eine nach stöchiometr. Verhältnissen erfolgende Verb. des Proteins mit Glykocholsäure verursacht. Aus der Oberflächenaktivitäts- p_H -Kurve von Protamin-Na-Glykocholatgemischen berechnet Vf. als bas. Dissoziationskonstante des Protamins $K_b = 10^{-8.3}$. Zusatz von Protein zu einer sehr verd. Glykocholatlg. erhöht die Oberflächenaktivität, bei höherer Glykocholatkonz. Erniedrigung. In Glykocholat-Caseinmischen mit relativ wenig Casein ändert sich die Oberflächenspannung ähnlich wie bei reinen Glykocholatlg., in Gemischen mit hohem Casein- u. geringem Glykocholatgch. wie in reinen Caseinlg. (Journ. Biochemistry 9. 353—81. 1928. Tokyo, Imp. Univ.)

KRÜGER.

Maurice Copisarow, *Über Zellenstrukturen und ihre Bildung*. Durch Einw. von Formaldehydsg. auf Gelatinegallerte entstehen rhythm. Schichtungen, die eine äußerliche Ähnlichkeit mit LIESEGANGSchen Ringen haben, aber wegen ihrer besonderen Eigg. als getrennte Erscheinungsgruppe zu betrachten sind. Die Rk. ist verstärkbar u. irreversibel. Die Schichten zeigen, je nach den Vers.-Bedingungen, verschiedene zellartige Strukturen, die an Bruch, Widerstand gegen Druck, Verh. im polarisierten Licht, verschiedener Adsorption von Farbstoffen u. verschiedenen Dehydratations- u. Koagulationsformen kenntlich sind. Die Strukturldg. dieser Art scheint auf Formaldehyd u. Gelatine beschränkt zu sein. Das Prod. zeigt ähnliches Verh. wie biolog. Zellldg., wenn auch ein weniger komplexes. Vf. beschreibt das Verh. künstlicher Krystall-Linsen aus Formaldehydgelatine u. behandelt die Analogien zum Verh. natürlicher Augenlinsen. (Kolloid-Ztschr. 49. 309—14. Nov. 1929. Manchester, S.W. England, COPISAROW Research Lab.)

LINDAU.

Clarke E. Davis und Henry M. Salisbury, *Über den Einfluß der Vorbehandlung von Gelatine auf die Viscosität von Gelatinelösungen*. (Kolloid-Ztschr. 49. 270—75. Nov. 1929. New York, National Biscuit Comp. — C. 1929. I. 366.)

LINDAU.

B. Anorganische Chemie.

H. Damianovich, *Untersuchungen über die chemische Trägheit der Edelgase*. I. Einwirkung von Helium auf Platin. (Gazz. chim. Ital. 59. 571—77. Aug. 1929. Buenos Aires. — C. 1929. II. 1388. 1638.)

R. K. MÜLLER.

Herbert Bahr, *Die Reduktion der Kohlensäure*. Die CO_2 -Red. nach der Wassergasgleichung $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$, die bisher bei relativ hohen Temp. untersucht wurde, läßt sich bei Anwendung geeigneter Katalysatoren auch in mäßiger Hitze

durchführen. Mit metall. Cu ist die Rk. schon bei 200° merklich. Vf. verwandte weiter Cu·Cr₂O₃, Fe·Cu, Fe·Co u. Co·Cu·ZnO als Kontakte, Temp. zwischen 200 u. 450°, u. Gemische CO₂ + H₂ = 1:1 u. 1:3 u. erzielte CO-Mengen bis zu 16%. Bei geringer Strömungsgeschwindigkeit des Gasmisches trat weitere Red. des CO zu CH₄ ein, besonders bei Co enthaltenden Kontakten. (Ges. Abhh. Kenntnis Kohle 8. 219—24. 1928.)

BÖRNSTEIN.

Bertil Stalhane, *Über Systeme aus Boraten und Halogensalzen des Natriums im Schmelzfluß*. NaCl u. Borax bilden im Schmelzfluß eine Boratphase u. eine Halogenphase in zwei Schichten gelagert; die Gleichgewichtsverhältnisse in diesem u. in analogen Systemen werden vom Vf. näher untersucht. Die gegenseitige Löslichkeit in diesen Systemen nimmt ab, wenn der B₂O₃-Geh. verstärkt wird, d. h. daß B₂O₃ eine „aussalzende“ Wrkg. besitzt. Die Löslichkeit steigt nur langsam mit der Temp., ein krit. Punkt konnte nicht festgestellt werden. Gleichgewichtskurven (Isothermen) wurden für die verschiedenen Halogensalzsysteeme bestimmt. Im NaF-System ist die Löslichkeit über das ganze Gebiet unbegrenzt, mit Rücksicht auf prakt. Zwecke wurde statt dessen ein NaF-haltiges NaCl-System untersucht. Die Boratphase ist hier natürlich reicher an Halogen als bei dem reinen NaCl-System mit entsprechendem B₂O₃-Geh. Es wurde festgestellt, daß das gel. Fluorid sich nicht nur zu dem Chlorid addiert, sondern auch die Löslichkeit des Chlorids etwas steigert, d. h. die „aussalzende“ Wrkg. von B₂O₃ vermindert. Vf. beabsichtigt, die Gleichgewichtsverhältnisse analoger Salzsysteeme u. die physikal. Eig. der verschiedenen Phasen zu untersuchen. (Ztschr. Elektrochem. 35. 486—92. Aug. 1929. Stockholm, Hochsch.) WRESCHNER.

Mototaro Matsui, *Kaustifizierung von Natriumcarbonat durch Ferrioxyd*. VIII. *Die thermische Dissoziation von Natriumcarbonat in Gegenwart von Ferrioxyd und einige empirische Dissoziationsdruckgleichungen*. (VII. vgl. C. 1929. II. 2030; vgl. auch XIV. C. 1929. II. 404.) Auf Grund der früher erhaltenen Zahlen wurden die Dissoziationsdruckgleichungen abgeleitet. Bei einem CO₂-Druck von 760 mm beträgt der Dissoziationspunkt 1121,4° absol. $Q_{1121,4}$ wurde zu 30038 cal bestimmt. Entropieänderung: ΔS_{298} = 26,8 cal per Grad, $\Delta S_{298,1}$ = 33,2 cal per Grad. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 30. 47B bis 52B. 1927. Tokio, Techn.-chem. Lab. Waseda-Univ.)

SCHÖNFELD.

Robert Schwarz, *Über die Synthese von Kaolin*. *Bemerkung zu der Arbeit von C. J. van Nieuwenburg und H. A. J. Pieters*. (Vgl. C. 1929. I. 2290.) Vf. stellt fest, daß er niemals behauptet hat, die Synthese des Kaolins durchgeführt zu haben, was anscheinend von NIEUWENBURG u. PIETERS (l. c.) angenommen wurde. Im übrigen stellt das Ergebnis der Arbeiten der genannten Forscher einen schwerwiegenden Beweis für die Richtigkeit der Theorie des Vf. über die natürliche Genesis des Kaolins dar. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 695—96. 15/7. 1929. Frankfurt a. M., Chem. Inst., Anorgan. Abteil.)

LORENZ.

Gustav Jantsch, H. Alber und H. Grubitsch, *Über die Halogenide des Europiums*. W-freies EuCl₃ wurde durch Entwässerung des W-haltigen Salzes im HCl-Strom dargestellt u. sein Schmelzpunkt bei 623° ± 1° gemessen. Bei der Red. des Chlorids zum Chlorür konnten die Verss. von URBAIN u. BOURION (C. 1912. I. 321) bestätigt werden. Das Chlorür läßt sich jedoch, entgegen den Annahmen dieser Autoren, mit Jodlsg. oxydieren. EuJ₃ konnte nicht erhalten werden, denn bei der Einw. von HJ-H₂ auf W-haltiges Jodid bzw. Chlorid tritt Red. ein, u. es entsteht EuJ₂, dessen Lsgg. besonders beständig sind u. ganz das Verh. von Lsgg. der Erdalkalihalogenide zeigen. Die Sonderstellung des Eu in der Gruppe der seltenen Erden findet dadurch eine neue Stütze. (Monatsh. Chem. 53/54. 305—11. Okt. 1929. Graz, Techn. Hochsch.) WRESCH.

Ernst Beutel und Artur Kutzligng, *Über die Einwirkung von Eisenchlorid auf Zink*. (Vgl. C. 1929. II. 2549.) Die Fortführung der Unters. über Metallfärbung ergab, daß wss. Lsgg. von FeCl₃ mit mindestens 200 g/l (Optimum 500 g/l) blanke Zn-Oberflächen mit einer gut haftenden schwarzgrauen Schicht zu überziehen vermögen. In konz. Lsgg. wird eine zwar metall. glänzende, aber nicht festhaftende Abscheidung erhalten. Neben Fe enthält die Schicht auch beträchtliche Mengen Zn (Diffusion?). Die Schichtdicke wird aus der Menge des abgeschiedenen Fe u. der Oberfläche berechnet. Alkoh. FeCl₃-Lsgg. geben rissig werdende, leicht abspringende Überzüge. Durch Zusatz von gegenüber Fe komplexbildendem NH₄F, wie auch von Kolloiden, z. B. Leimlsg., werden Lsgg. erhalten, die eine taubengraue, festhaftende Fe-Abscheidung ergaben. (Monatsh. Chem. 52. 339—42. Okt. 1929. Wien, Hochsch. f. Welt-handel.)

HERZOG.

Edmund George Vincent Percival und **William Wardlaw**, *Kobalt mit einer Kovalenz vier: Eine neue Reihe komplexer Verbindungen.* Durch Zusatz der entsprechenden Base zu einer Lsg. des Co-Halogenids in konz. HCl, HBr oder HJ oder durch Zusatz des organ. Chlorhydrates zu einer alkoh. CoCl_2 -Lsg. wurden kristalline Verb. vom Typus $\text{R}_2[\text{CoCl}_4]$, $\text{R}_2[\text{CoBr}_4]$ u. $\text{R}_2[\text{CoJ}_4]$ (R = Pyridin, Chinolin, Chinaldin) isoliert. Ebullioskop. Best. des Mol.-Gew. u. der mol. Leitfähigkeit in A. (mit Ausnahme der zu wl. Chinaldinderivv.), zum Vergleich auch an *Chinolinchlorhydrat*, weist darauf hin, daß es sich um ternäre Elektrolyte $\text{R}_2[\text{CoX}_4]$ handelt, die bei den unter- suchten Konz. unvollständig dissoziiert sind. — *Dichinolin kobaltochlorid* $(\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2 \cdot \text{CoCl}_4$: 1. Zu einer k. gesätt. CoCl_2 -Lsg. in mit HCl gesätt. A. wird Chinolin portions- weise unter Rühren u. Kühlung zugesetzt, wobei sich kleine hellblaue Krystalle in vorzüglicher Ausbeute abscheiden; aus sd. A. umkrystallisiert blaue, unregelmäßige Blättchen, F. 170—171°. Auch 2. durch Zusatz von Chinolinchlorhydrat zu einer gesätt. alkoh. CoCl_2 -Lsg. oder 3. in Form des Monohydrates $(\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2 \cdot \text{CoCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, blaue Krystalle durch Zusatz von Chinolin zu einer gesätt. Lsg. von CoCl_2 in HCl (D. 1,16). — *Dipyridin kobaltochlorid* $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{CoCl}_4$: Nach der 1. vorstehenden Methode. Kleine blaue Krystalle, F. 169—170°; aus A. blaue Nadeln. — *Dichinaldinkobaltochlorid* $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N})_2 \cdot \text{CoCl}_4$: ebenso; hellblauer, kristalliner Nd.; F. 239—240°. — *Dichinolin kobaltobromid* $(\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2 \cdot \text{CoBr}_4$: Portionsweiser Zusatz von Chinolin zu einer k. gesätt. CoBr_2 -Lsg. in HBr (D. 1,5). Blaugrüner, kristalliner Nd.; F. 164—165°. — *Dipyridin kobaltobromid* $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{CoBr}_4$: Eine k. gesätt. Lsg. von CoBr_2 in rauchender HBr (D. 1,7) wird langsam unter Rühren u. Kühlung mit Pyridin versetzt; blaugrüner, kristalliner Nd., F. 165—166°. — *Dichinaldinkobaltobromid* $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N})_2 \cdot \text{CoBr}_4$: analog der Chinolinverb.; F. 231—232°. — *Dichinolin kobaltojodid* $(\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2 \cdot \text{CoJ}_4$: Zusatz von Chinolin zu einer k. Lsg. von Co-Carbonat in HJ (D. 1,7); grüner, kristalliner Nd.; F. 156—157°; sll. in W. mit roter Farbe, grüne Lsg. in A. — *Kobaltjodid dipyridin* $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{J}_2$: Zusatz von Pyridin zu einer k. Lsg. von Co-Carbonat in HJ (D. 1,7); blau; F. 196—197°. — Die komplexen Chloride sind ll. in W. mit roter Farbe, wl. in k. A. Die anhydr. Verb. erweichen etwas innerhalb von 10° ihres F. Magnet. Susceptibilität des Pyridinderiv. $37,5 \times 10^{-6}$. Die komplexen Bromide sind sll. in W. mit roter Farbe, zl. in k. A., aus h. A. umkrystallisierbar. — Ggw. einer geringen Menge CuCl_2 oder FeCl_3 bei der Herst. der Komplexverb. bewirkt einen Farbumschlag der blauen Co(II) -Lsgg. in Grün. Kein anderes Metallchlorid gibt den Effekt. Bei Zusatz von Chinolin oder Pyridin zu der grünen Lsg. wird ein grünes Salz erhalten, in dem Cu nicht mit den gewöhnlichen analyt. Reagenzien, nur mit der Flammenprobe nachweisbar ist. Das Auftreten des grünen Prod. rührt daher, daß die entsprechende Cu-Verb. $(\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2\text{CuCl}$ hellgelb ist, u. wenn weniger als 1% dieser Verb. mit dem blauen Chinolin kobaltsalz in Ggw. von Chlf. verrieben wurde, entstand ein hellgrünes Prod. mit demselben F. wie das blaue Salz, in dem Cu nur durch die Flammenprüfung nachweisbar war. Die Bldg. einer grünen Lsg. bei Zusatz von Fe- u. Cu-Salzen zu der blauen CoCl_2 -Lsg. ist offenbar eine Mischfarbe der blauen u. gelb-braunen Lsgg., obwohl die geringe erforderliche Menge der letzteren auffallend ist. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1505—12. Juli 1929. Univ. of Birmingham, Edgbarton.) KRÜGER.

Sven Holgersson und **Aldo Karlsson**, *Über einige neue Kobaltite vom Spinelltypus.* (Vgl. C. 1929. I. 372.) Es wird die Darst. einer Reihe von Kobaltiten vom Spinelltypus von der allgemeinen Formel RCo_2O_4 beschrieben. Die Verb. werden nach der DEBYE-SCHERRERSCHEN Methode röntgenograph. untersucht u. die Gitterparameter berechnet. Alle Verb. werden hergestellt durch Eindampfen entsprechender Nitratlsgg. u. gelindes Erhitzen des trockenen Rückstandes in der Bunsenflamme oder durch Glühen im elektr. Ofen bis zu 800 u. 850°. Sämtliche Reflexionen der so erhaltenen Verb. gehören dem Spinellgittertypus an; andere Linien wurden nicht beobachtet. Bei einigen Verb. wurde aus dem Parameter das spezif. Gewicht berechnet. Dargestellt wurden 1. Kupferkobaltit CuCo_2O_4 aus 1 Mol. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2$ Moll. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $a = 8,039 \text{ \AA}$; $s = 6,28$. 2. Magnesiumkobaltit MgCo_2O_4 aus 1 Mol. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2$ Moll. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $a = 8,107$; $s = 4,96$. 3. Zinkkobaltit ZnCo_2O_4 aus 1 Mol. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2$ Moll. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $a = 8,108$; $s = 5,94$. 4. Mangan kobaltit $(\text{Mn}, \text{Co})\text{O} \cdot (\text{Mn}, \text{Co})_2\text{O}_3$ aus 1 Mol. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2$ Moll. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $a = 8,268$. 5. Nickel kobaltit $(\text{Ni}, \text{Co})\text{O} \cdot (\text{Ni}, \text{Co})_2\text{O}_3$ aus 1 Mol. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2$ Moll. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $a = 8,112$. Diese letzte Verb. ist stark ferromagnet.; weder NiO, CoO noch Co_3O_4 sind ferromagnet. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 183. 384—94. 26/10. 1929. Lund, Geolog.-Mineralog. Inst. d. Univ.) DÜSING.

P. Job und Liou Oui Tao, *Über die sauren Aquopentamminokobaltisulfate und Diaquotetramminokobaltisulfate*. Vff. untersuchen das Gleichgewicht in sauren Lsgg. von Aquopentamminokobaltisulfaten. Zur Erlangung des Gleichgewichts ist eine beträchtliche Zeit erforderlich, die mit wachsender Acidität der Lsg. zunimmt. So genügen einige Tage für schwach saure Lsgg., während bei einer Säurekonz. von 8 Moll./l das Gleichgewicht auch nach mehreren Monaten nicht erreicht werden konnte.

— Bei einer Säurekonz. von 0—0,5 Mol./l ist das neutrale Roseosalz $\left[\text{Co} \left(\frac{\text{NH}_3}{\text{H}_2\text{O}} \right)_5 \right]_2 (\text{SO}_4)_3$, 3 H₂O im Gleichgewicht mit seiner Lsg. Bei einer Säurekonz. von 0,5—2 Mol./l erfolgt keine Bldg. eines bestimmten Salzes, sondern eine Salzreihe, deren Verh. in H₂SO₄ sich kontinuierlich ändert. Bei einer Säurekonz. von 2—4,5 Mol./l geht das neutrale Roseosalz in einfach saures Salz über:

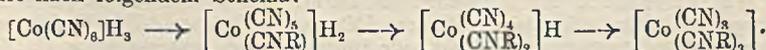
$\left[\text{Co} \left(\frac{\text{NH}_3}{\text{H}_2\text{O}} \right)_5 \right] \text{SO}_4 \text{H}$, H₂O. Bei 56° u. derselben Säurekonz. entsteht ein isomeres Salz $\left[\text{Co} \left(\frac{\text{NH}_3}{\text{SO}_4} \right)_5 \right] \text{SO}_4 \text{H}$, 2 H₂O. Vff. unter-

suchen auch die Lsgg. mit einem Säuregeh. zwischen 4,5—8,5 Mol./l u. erklären die Unterschiede zwischen ihren eigenen Resultaten u. denjenigen anderer Autoren. — Die Unters. der Diaquotetramminokobaltisulfatlsgg. führte zur Feststellung der Bldg.

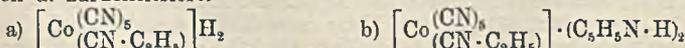
von drei definierten Salzen bei gewöhnlicher Temp.: $\left[\text{Co} \left(\frac{\text{NH}_3}{\text{H}_2\text{O}} \right)_4 \right] (\text{SO}_4)_2$, 2,5 H₂O; $\left[\text{Co} \left(\frac{\text{NH}_3}{\text{H}_2\text{O}} \right)_4 \right] (\text{SO}_4)_3$, 10 H₂O; $\left[\text{Co} \left(\frac{\text{NH}_3}{\text{H}_2\text{O}} \right)_4 \right] \text{SO}_4 \text{H}$. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 641—42. 21/10. 1929.)

GURIAN.

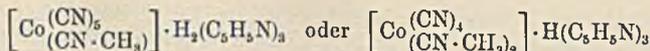
Franz Hölzl, Thusnelda Meier-Mohar und Friedrich Viditz, *Die Alkylierung der Hexacyanokobaltisäure*. (Vgl. auch C. 1929. II. 978.) Die Veresterung komplexer Säuren dient insofern der Konst.-Forschung dieser Körperklasse, als die Isolierung von esterartigen Alkylierungsprodd. für die zugehörige Säure einen Nachweis ihrer Existenzmöglichkeit in der Pseudof orm bedeutet. Die Alkylierung solcher Säuren gelang oft durch Einw. von Jodalkyl auf die Silbersalze oder durch Einw. von Dimethylsulfat auf die Kaliumsalze; doch verliert die Isolierung solcher Cyanometallsäureester als Konst.-Beweis viel an Wert, da alle diese Prodd. nicht unmittelbar von den freien Säuren stammen, sondern auf dem Umwege über ihre Salze durch energ. chem. Eingriffe gewonnen wurden u. hierbei leicht intramolekulare Umlagerungen eintreten konnten. Verss. von BUFF (LIEBIGS Ann. 91. [1854]. 253) mit Hilfe der klass. Methode durch Einw. von HCl-Gas auf die alkohol. Säurelsgg. Ester herzustellen, führten zu Prodd., die BAEYER u. VILLIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. [1902]. 1102) als Oxoniumsalze erkannten. — Vff. stellten die gesuchten Ester dar, indem sie Hexacyanokobaltisäure mit trockenem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzten. An Stelle der sehr hygroskop. freien Hexacyanokobaltisäure selbst benutzten sie deren Alkoxoniumsalze $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot\text{H})_2$, $[\text{Co}(\text{CN})_6](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot\text{H})_3$ u. $[\text{Co}(\text{CN})_6](\text{C}_2\text{H}_7\text{OH}\cdot\text{H})_3$. Diese lassen sich bei Ggw. von Phenolphthalein in wss. Lsg. dreibas. titrieren, so daß mit Hilfe dieses Mittels der Rk.-Fortgang bequem verfolgt werden konnte. Hand in Hand mit dem Ersatz eines sauren H-Atoms durch einen neutralen Alkylrest geht nun die Bldg. einer Isonitrilgruppe im Koordinationsraum; die Rk. verläuft nach folgendem Schema:



Der isonitrilhaltige Komplex wird folgendermaßen bestimmt: Die nach der Titration verbleibende Lsg. wird mit 30%ig. NaOH erhitzt; das sich hierbei durch Hydrolyse absplaltende Carbylamin wird in einer Vorlage (Kjeldahlkolben) mit 20%ig. H₂SO₄ aufgefangen u. darauf durch Einengen der Säure unter gleichzeitigem Zusatz von Kalium- u. Kupfersulfat zum primären Alkylamin verseift; die kjeldahlisierte Lsg. wird dann wie üblich mit KOH versetzt u. destilliert, das Destillat mit 0,1-n. HCl aufgefangen u. zurücktitriert.

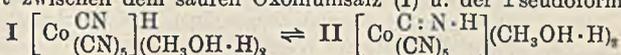


Ergebnisse. Bei der Äthylierung erhielten Vff. ein Prod., dem auf Grund der Titrationsergebnisse u. der Isonitrilbest. die Formel a) zukommt. Wird die Rk.-Masse nach Öffnen des Rohres filtriert u. zum Filtrat Pyridin zugefügt, so fällt ein schwach gelblicher Nd., dessen Co-Geh. auf die Formel b) stimmt. Auch bei der Methylierung tritt Veresterung ein; durch Pyridinzusatz entsteht ein Prod., dem die Formel:

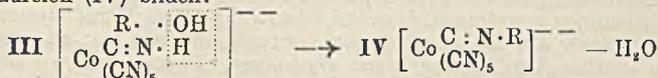


zuzuschreiben ist. Die Titration nach 9-std. Rk.-Dauer spricht mehr für die zweite Formel. Die Propylierung verläuft nicht eindeutig; es tritt hierbei zweifellos eine Nebenrk. ein.

Ein Vergleich der Titrationszeitkurven zeigt, daß die Methylierung rasch einsetzt, um sich allmählich zu verlangsamen; man hat es hierbei mit einer monomolekularen Rk. zu tun. Die Äthylierung u. Propylierung hingegen beginnen mit der Geschwindigkeit 0; diese steigt allmählich an, erreicht bei der Äthylierung etwa in der 9., bei der Propylierung in der 35.—40. Stde. ein Maximum u. sinkt dann wieder ab. Der Rk.-Mechanismus der Methylierung stellt sich nach Meinung der Vff. so dar, daß zunächst Gleichgewicht zwischen dem sauren Oxoniumsalz (I) u. der Pseudoform (II) eintritt:



Das komplexe Ion des pseudosauren Salzes II $\left[\text{Co} \begin{array}{c} \text{C} : \text{N} \cdot \text{H} \\ (\text{CN})_5 \end{array} \right]$ besitzt einen 3-wertigen Stickstoff, dessen maximale Zähligkeit 4 noch nicht erfüllt ist u. der sich daher mit Alkohol koordinativ sättigt; aus dieser Verb. (III) kann sich dann durch H_2O -Abspaltung das Estersäureion (IV) bilden:



Der Verlauf der Äthylierung, bei der ja nicht das sekundäre (saure) Oxoniumsalz, sondern das tertiäre Salz verwendet wurde, kann durch Vorlagerung einer Zeitrk. erklärt werden, die eine autokatalyt. Beschleunigung erfährt. Da nur das sekundäre Salz zur Weiterrk. befähigt zu sein scheint — denn nur dieses allein steht mit der Pseudosäureform im Gleichgewicht (s. o.) —, so ergibt sich, daß die Bldg. von sekundärem Salz aus der Tertiärverb. als die vorgelagerte Rk. anzusehen ist:



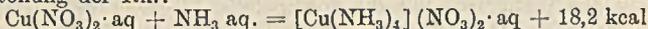
Während die Einw. von Alkohol auf freie Blausäure in Ggw. von Salzsäure zu salzsauren Iminoäthern $\text{H} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{HCl} \\ \text{OR} \end{array}$ führt, findet bei den Cyanometallsäuren eine solche Iminoätherbldg. nicht statt; doch haben die Cyanoliganden die Fähigkeit der Weiterrk. ohne intramolekulare Umlagerung infolge ihrer direkten Esterifizierbarkeit bewahrt. Folglich muß geschlossen werden, daß sie in der Pseudoform der Cyanometallsäure in einer für diese Rk. nicht geeigneten Form vorliegen: sie sind als Isoderivv. der Cyanwasserstoffsäure an das Zentralatom gebunden (schematisch: $\left[\text{Me} \begin{array}{c} \text{X}_m \\ (\text{CNH})_n \end{array} \right]$. (Monatsh. Chem. 53/54. 237—55. Okt. 1929.) AMMERLAHN.

B. Ricca und F. Pirrone, *Einige Additionsverbindungen des Quecksilbercyanids mit Metallaziden*. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ bildet mit Metallaziden analoge Additionsverb. wie mit den Alkalihalogeniden. Bei Zugabe einer bei ca. 25° gesätt. Lsg. von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ zu einer n. Lsg. von NaN_3 scheiden sich farblose Krystalle aus, die der Zus. $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{NaN}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ entsprechen, in W. zl., in k. A. wl., mit FeCl_3 rote Färbung, mit AgNO_3 Nd., bei Erwärmen wird zuerst W. verloren, dann tritt Zers. ein. Die nachstehenden Salze werden durch gemeinsame Fällung mit NaN_3 oder aus der Lsg. des Na-Salzes erhalten. Das *Ag-Salz* $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{AgN}_3$, pulveriger Nd., unl. in W. u. A., l. in verd. HNO_3 , H_2SO_4 , u. NH_4OH , trocken nicht explosiv. — *Cu-Salz* $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{N}_3)_2$, ziegelrot, in viel W. l. mit grünlichgelber Farbe, explodiert beim Erhitzen. — *Zn-Salz* $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Zn}(\text{N}_3)_2$, nicht explosiv, aber zers. — *Co-Salz* $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Co}(\text{N}_3)_2$, rötlicher Nd., Eigg. wie das vorige. — *Ni-Salz* $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Ni}(\text{N}_3)_2$, pulveriger grüner Nd., nicht explosiv. (Gazz. chim. Ital. 59. 564—68. Aug. 1929. Messina, Univ., Inst. f. allg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

H. Hock und H. Stuhlmann, *Über die Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Eisenpentacarbonyl*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1929. I. 1554.) Während die Einw. von *Hg-Acetat* in wss. Lsg. auf *Eisenpentacarbonyl* unter Ersatz einer CO-Gruppe des Pentacarbonyls durch Hg zu Eisen t e t r a carbonylquecksilber, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$, führt, gelangt man mit a l k o h. Lsgg. des Acetats zu charakterist. Additionsverb. des Eisen p e n t a carbonyls. Aus 1 Mol. *Hg-Acetat* in Methylalkohol, etwas Eg. u. 2 Moll. Pentacarbonyl entsteht eine Verb. 2 $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$ in makroskop. goldgelben, mkr.

farblosen, monoklinen Blättern, die in Aceton sll., in Eg. l., sonst wl. u. in W. unl. sind. Sie zers. sich am Licht unter Bldg. von Eisenoxyd, gehen in Acetonlsg. auf Zusatz von HgCl_2 in CH_3OH , HCl u. $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ über, werden durch konz. HCl unter Freiwerden von Eisenpentacarbonyl gespalten, u. durch konz. HNO_3 u. durch methylalkoh. KOH zers.; beim trockenen Erhitzen schlägt sich das Carbonyl unter Auftreten von Formaldehydgeruch an k. Stellen nieder. Die Verb. wird auch mittels fertigem Quecksilbermethylat, $\text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$, erhalten. Dieses entsteht als orangeroter Nd. bei Einw. von Na-Methylat auf HgCl_2 in absol. CH_3OH . — *Quecksilberäthylat* aus Na-Äthylat u. HgCl_2 . — Analog werden erhalten die Verbb. $2 \text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Hg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, schwach grünlich gefärbte, spindelförmige oder prismat., bisweilen zwillingförmige Krystalle- u. $2 \text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Hg}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$, Blättchen. Es zeigt sich also eine ausgeprägte Anlagerungstendenz von *Quecksilberalkoholaten* an Eisenpentacarbonyl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2690—93. 6/11. 1929. Clausthal, Bergakademie, Inst. f. Kohlechemie.) BLOCH.

R. Portillo, *Beitrag zur Kenntnis des Kupfernitrattetrammins*. Zu h. konz. Lsg. von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wird konz. NH_4OH über die Wiederauflösung des zuerst gebildeten Nd. hinaus zugegeben; die durch Abkühlung abgeschiedenen kleinen, dunkelblauen Krystalle entsprechen der Zus. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, D.²⁵ 1,896. Sie sind an der Luft beständig. Bei längerem Erhitzen auf 150° werden 2 Moll. NH_3 abdissoziiert, das entsprechende *Diammin*, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$, ist hellblau, D.²⁵ 2,040. Das Mol.-Vol. des NH_3 in den Amminen errechnet sich zu 14,8 bzw. 16,5. Das Nitrattetrammin scheint von den Salzen dieser Art das am wenigsten l. zu sein, die wss. Lsg. ist sehr beständig, zeigt bis zu starker Verdünnung keine Hydrolyse, die molekulare Gefrierpunktserniedrigung nimmt mit steigender Konz. ab, es werden daraus die Dissoziationsgrade berechnet. Die molekulare Lösungswärme wird in 300 Moll. W. zu $-17,40$ kcal, in 1000 Moll. W. zu $-19,42$ kcal bestimmt. Geringe Mengen NH_3 bewirken eine Erniedrigung der molekularen Lösungswärme bis zu einem Grenzwert von etwa $-16,4$ kcal, vermutlich infolge einer mit Wärmeentw. verbundenen Assoziation. Aus der Wärmetönung der Rk.:



wird die Bildungswärme des festen Tetrammins zu $+196,5$ kcal berechnet. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. 544—54. Juli-Aug. 1929. Madrid.) R. K. MÜLLER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

M. Luther Fuller, *Methode zur Bestimmung des Achsenverhältnisses eines Krystalles aus den Werten der Röntgenstrahlenbeugung: Das Achsenverhältnis und die Gitterkonstanten von Zinkoxyd*. Die Methode, die Vf. für die Best. der Gitterkonstanten von hexagonalen u. tetragonalen Krystallen vorschlägt, stellt eine Vereinigung der graph. Methode von A. W. HULL u. W. P. DAVEY (C. 1921. III. 198) mit der von P. DAVEY (General Electric Review 29 [1926]. 118—28) dar. Die nach dieser Methode berechneten Werte für die Konstanten der Elementarzelle eines durch Verbrennen von spektroskop. reinem Zn in Luft hergestellten ZnO betragen $a = 3,235 \text{ \AA}$, $c = 5,209 \text{ \AA}$ u. $c/a = 1,610 \pm 001$. Für den hexagonalen *Wurtzit* (ZnS) ergibt sich für das Achsenverhältnis der Wert von $1,636 \pm 0,001$. (Science 70. 196—98. 23/6. 1929. Palmerton, Pennsylv., New Jersey Zinc Company.) KLEVER.

B. E. Warren, *Die Struktur des Tremolit $\text{H}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{SiO}_3)_8$* . Drehdiagramme von Tremolit um drei Hauptachsen ergeben als Maße für den Elementarkörper $a = 9,78 \text{ \AA}$, $b = 17,8 \text{ \AA}$ u. $c = 5,26 \text{ \AA}$. Das Achsenverhältnis berechnet sich daraus zu $0,550:1:0,295$, während kristallograph. $0,551:1:0,294$ angegeben wird. Die Zahl der Moll. $\text{H}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{SiO}_3)_8$ berechnet sich zu 1,98 (D. 3,00). Die Raumgruppe ist $2 C_i - 3$. Die Ca haben 8 O, die Mg 6 O als Nachbarn; jedes Si ist von 4 O umgeben, die auch Nachbargruppen angehören. Die Si—O bilden endlose Ketten parallel zur C-Achse. Von den 48 O der Elementarzelle sind 44 Glieder der Kette u. an Si gebunden; die restlichen 4 O sind an 3 Mg gebunden u. gleichzeitig wohl noch an die 4 H. — Die für den Tremolit gewählte Zus. $\text{H}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{SiO}_3)_8$ steht in Übereinstimmung zur Analyse (ALLEN u. CLEMENT, Amer. Journ. Science [SILLIMAN] 26 [1908]. 101) u. im Gegensatz zu der früher angegebenen Zus. $[\text{CaMg}_3(\text{SiO}_3)_4]$. — Die Drehdiagramme von vier monoklinen Amphibolen: Kupferit, Actinolith, Hornblende u. Grünerit, sind bzgl. der Lage u. Intensität der Interferenzen dem Tremolith sehr ähnlich; die Struktur dieser Stoffe wird daher die des Tremolit sein. — Der Elementarkörper des Tremolit ist dem des Diopsid (WARREN u. BRAGG, C. 1929. I. 2013) sehr ähnlich, a , c u. β sind

prakt. gleich; *b* Tremolit ist gleich 2 *b* Diopsid. Die Struktur beider Stoffe ist ähnlich; die Si—O-Kette des Tremolith stellt zwei Seite an Seite gelegte Diopsidketten dar. (Ztschr. Kristallogr. Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. 72. 42—57. Sept. 1929. Manchester [Cambridge, USA., Mass. Inst. of Techn.].) LORENZ.

W. Arnold, *Beiträge zur Kenntnis des Brookit in morphologischer und optischer Hinsicht*. Die relative Häufigkeit u. die Fundortpersistenz der Formen der Brookite vom Maderanertal wurde an Messungen der Formen festgestellt u. opt. Daten angegeben. (Ztschr. Kristallogr. Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. 71. 344—405. Aug. 1929. Leipzig, Mineralog. Petrogr. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

Lloyd W. Fisher, *Chromit: Seine Mineral- und chemische Zusammensetzung*. Der theoret. Chromit, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, kommt nur in Meteoriten vor. In den ird. Vork. tritt weitgehender Ersatz des Fe^{II} durch MgO u. MnO u. des Cr^{III} durch Fe^{III} u. Al ein. 151 Analysen wurden geordnet u. verschiedene Typen aufgestellt. 64% aller Analysen gehören zu der Gruppe $\text{FeO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ u. 20% zu der Gruppe $\text{FeO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Von den 64% entsprechen 27% der Formel (64 Fe, 36 Mg)O · (28 Al, 72 Cr)₂O₃, der n. Gruppe, der subnormalen $\text{RO} : \text{R}_2\text{O}_3 = 1 : 0,77$ 15% u. der abnormalen $\text{RO} : \text{R}_2\text{O}_3 = 1 : 1,37$ 58%. Die Gruppe $\text{FeO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ wird wieder in 3 Untergruppen eingeteilt, eine subnormale mit der Zus. (48 Fe, 52 Mg)O · (14 Fe, 25 Al, 51 Cr)₂O₃, eine n. mit (37 Fe, 67 Mg)O · (7 Fe, 33 Al, 60 Cr)₂O₃ u. eine abnormale mit (52 Fe, 48 Mg)O · (4 Fe, 23 Al, 73 Cr)₂O₃. Chromit hat keinerlei Mischungsverhältnisse mit Manganat u. den Zinkspinellen. Im Dünnschliff zeigt ein echter Chromit mit hohem Chromgeh. eine tief dunkelrote bis kaffeebraune Farbe. Picotit mit einem niedrigen Chromgeh. ist gelblichbraun durchscheinend. In den durchscheinenden Chromitkörnern ist eine opake Substanz eingelagert. (Amer. Mineralogist 14. 341—57. Okt. 1929.) ENSZLIN.

Henry S. Washington, *Dahlit von den St. Paul's Inseln (Atlantischer Ozean)*. Der Dunit der St. Pauls-Inseln ist mit einer weißen Schicht von Dahlit der Zus. $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ bedeckt, welcher aus dem Guano der dort hausenden Seevögel gebildet wurde. Er kommt in zwei Arten vor, einer grauweißen mit radialen Fasern u. einer hellgelblichen, welche etwas mehr Hydroxyd als Carbonat enthält. (Amer. Mineralogist 14. 369—72. Okt. 1929.) ENSZLIN.

C. E. Dobbin, *Kohlenstoffverhältnis und Öldichte im Gebiete der Rocky Mountains U. S. A.* In den Rocky Mountains kommt Öl von 13 bis 75° Bé. in abbauwürdigen Mengen in den Formationen vom Carbon bis zum Tertiär vor. Obwohl die carbon. Öle meist von niedrigem u. die nachcarbon. Öle von hohem spezif. Gewicht sind, bestehen doch große Unterschiede im Charakter von Ölen gleicher Formation in verschiedenen Feldern u. verschiedener Formationen im gleichen Feld. — Die Eigg. carbon. Öle stehen nicht in nachweisbarer Beziehung zu den dynam. Veränderungen, denen die Zone örtlich ausgesetzt war. — Die Kohlenstoffzahlen (carbon ratios) bilden gewöhnlich keinen genügenden Anhaltspunkt für die Bewertung der ärmeren kretaz. u. tertiären Kohlen der Rocky Mountains u. haben nur sehr zweifelhaften Wert zur Best. der dynam. Veränderungen, denen die Kohlen u. die von ihnen eingeschlossenen Schichten unterworfen waren. (Bull. Amer. Assoc. Petroleum Geologists 13. 1247 bis 1255. Okt. 1929.) NAPHTALI.

J. Dick, *Analyse des aus der Quelle „Băile Episcopiei“ stammenden Wassers*. Die mit 41° entspringende Quelle „Băile Episcopiei“ enthält Salze in derselben Zus. wie die benachbarte Felixquelle (SPACU u. DICK, C. 1927. II. 2173), jedoch in etwas verschiedener Menge; sie scheint denselben Ursprung zu haben. (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 4. 492—96. Okt. 1929. Klausenburg, Univ., Lab. f. anorgan. u. analyt. Chemie.) R. K. MÜLLER.

D. Organische Chemie.

S. M. Mc Elvain, *Einige Beobachtungen über die Acetessigesterkondensation*. Für die Acetessigesterkondensation ist Na-Äthylat dem Natrium vorzuziehen, da es keine Acyloinbildg. bewirkt. Die schädliche (die Rk. umkehrende) Wrkg. des gebildeten A. wird zweckmäßig durch kontinuierliches Abdest. des letzteren paralytisiert. Bei diesen Verss. zeigte sich, daß aus Essigester, Propionester u. Butterester gleiche Moll. A. u. Ketonsäureester entst. (wie theoret. zu erwarten ist), daß aber Isobutter-säureester mit Äthylat weder A. noch einen Ketonsäureester liefert. Die Nichtbildg. eines Ketoesters spricht gegen die DIECKMANNsche Auffassung des Rk.-Verlaufs

(Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2678), die von A. gegen das SCHEIBLERSche Schema (C. 1927. II. 2593). Vf. bevorzugt eine Modifikation der CLAISENSchen Theorie;

nach ihr primär gebildetes $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{ONa} \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ (I) reagiert mit Essigester zu $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{ONa} \\ \diagdown \text{CH} \end{array}$

COOC_2H_5 u. 2 Moll. A. Da entgegen SCHEIBLER das Auftreten eines Enolats offenbar nicht den Tatsachen entspricht, ist auch die SCHEIBLERSche Erklärung für die Bldg. von Ketenacetalen (statt Ketoestern) hinfällig. Vielleicht entstehen die Acetale z. B. durch Zerfall von I unter Abspaltung von NaOH. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 3124—30. 5/10. 1929. Madison, Wisconsin.) BERGMANN.

Everett S. Wallis, *Beckmannsche Umlagerung in Gegenwart von freien Radikalen*. Bei der Umlagerung eines Azids $\text{R} \cdot \text{CON}_3$ in ein Isocyanat $\text{R} \cdot \text{N}=\text{C}=\text{O}$ tauscht der Rest R seinen Platz. Er kann während dieser Wanderung entweder (kurze Zeit) als Radikal auftreten oder in Form eines positiv geladenen Ions. Als Vers.-Objekt wurde das Azid der Benzylmethylelessigsäure verwendet. Tritt der Rest $\text{R} = (\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CH}$ als freies Radikal auf, so muß durch Zusatz von Triphenylmethyl bewirkt werden, daß neben dem Isocyanat $\text{R} \cdot \text{N}=\text{C}=\text{O}$ auch Triphenylmethyloisocyanat entsteht. Tritt dagegen R als Ion auf, so kann durch Zusatz von (ungeladenem!) Triphenylmethyl eine Änderung des Rk.-Verlaufs nicht bewirkt werden. Letzteres ist der Fall; die ersterwähnte Möglichkeit entspricht also der Wirklichkeit. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2982—86. 5/10. 1929. Annapolis, Maryland.) BERGMANN.

G. Gallas und A. Alonso, *Syntheseversuche mit Metallcarbonylen*. (Vorl. Mitt.) Es wird die Einw. von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ auf einige organ. Verb. untersucht. Das Carbonyl wird dargestellt aus Ni u. CO bei 70° im gleichen Gefäß, in dem die Red. von Ni-Oxalat bei etwa 300° vorgenommen wurde; es wird in Xylol aufgefangen. Es wird die Einw. von Erwärmung u. von verschiedenen Reagenzien auf diese xylol. Lsg. untersucht, sodann die Rk. mit xylol. Lsgg. organ. Verb. mit labilem Halogen, nämlich 1,2,4-Chlordinitrobenzol, Chlornitrobenzol, p-Dichlorbenzol, o-Dibrombenzol. Die Lösungsgemische werden längere Zeit k. im Dunkeln stehen gelassen; es entstehen amorphe Ndd. Der mit 1,2,4-Chlordinitrobenzol entstandene hellgrüne gelatinöse Nd. nimmt bei 3-std. Erhitzen auf dem W.-Bade zu. Er hat keinen definierten F., beim Kochen mit W. scheidet sich eine grünlichgelbe, gegenüber Dimethylglyoxim Ni-freie Fl. ab u. ein in HCl l. Nd., der deutlich Ni enthält. Die Lsg. selbst hinterläßt einen Rückstand (F. ca. 50°), der beim Umkrystallisieren ein hochschmelzendes Prod. ergibt. Vf. nehmen an, daß sich bei den untersuchten Kondensationen Ni-freie komplexe keton. Verb. bilden, wobei das Ni des Carbonylringes durch organ. Radikale ersetzt wird. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. 663—67. Juli/Aug. 1929. Granada, Lab. f. organ. Chem.) R. K. MÜLLER.

Mary L. Sherrill, Belle Otto und Lucy W. Pickett, *Die isomeren Formen des 2-Pentens*. I. 2-Penten aus 3-Brompentan und aus 3-Pentanol. Über den elektronentheoret. Mechanismus der HBr-Addition an 1-Methyl-2-äthyläthylen (2-Penten) bestehen zwei Ansichten: Nach LECAS u. MOYSE (C. 1925. II. 1266) ist Methyl elektro-negativer als Äthyl; daher müssen im 2-Penten die Elektronen der Doppelbindung auf der Methylseite stehen u. bewirken, daß bei der HBr-Addition das (negative) Brom an das Kohlenstoffatom 3 sich begibt. Nach KHARASCH (C. 1927. I. 1153) ist dagegen eben infolge der größeren Elektronegativität des Methyls das mit ihm verknüpfte Äthylen-C-Atom elektropositiver; bei der HBr-Addition muß das Br-Atom an das C-Atom 2 treten. Weiterhin aber sind nach KHARASCH zwei elektronenisomere 2-Pentene möglich; eines, das stabilere, enthält die Elektronen der Doppelbindung auf der Äthylseite u. gibt mit HBr 2-Brompentan, das zweite, das labilere, enthält die Elektronen auf der Methylseite u. gibt mit HBr 3-Brompentan. Aus 3-Brompentan muß sich durch HBr-Abspaltung das labile Isomere erhalten lassen. 3-Brompentan (Kp.₇₆₀ 118,2—118,5) wurde aus Diäthylcarbinol durch wiederholtes Sättigen mit HBr-Gas bei 0° u. Erhitzen auf 100° erhalten u. liefert mit methylalkoh. KOH 2-Penten (Kp.₇₅₀ 36,4⁰), gereinigt durch Dest. des azeotropen Gemisches mit Methylalkohol (Kp. 31,4) oder mit A. (Kp. 34,7⁰). Es gab, wie vorausgesagt, bei der Addition von HBr in Tetrachlorkohlenstoff 98—99% 3-Brompentan, in Eg. hingegen nur 78% davon neben 22% 2-Brompentan. Durch Sonnenlicht u. ultraviolette Strahlen wurde das Präparat von 2-Penten in ein (nicht rein dargestelltes) Isomeres verwandelt, das nur 15% 3- u. 85% 2-Brompentan bildet, mit Brom aber dasselbe 2,3-Dibrompentan liefert wie das Ausgangsmaterial (keine diastereomere Verb., wie bei Vorliegen

von cis-trans-Isomerie zu erwarten gewesen wäre). — Bei der Behandlung von Diäthylcarbinol mit PBr_3 entsteht neben 3- auch 2-Brompentan. — 2-Penten entsteht weniger rein auch direkt aus diesem Carbinol mit 60%ig. H_2SO_4 oder p-Toluolsulfosäure. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 3023—33. 5/10. 1929.) BERGMANN.

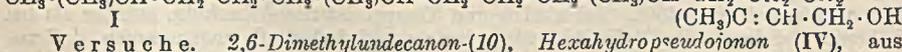
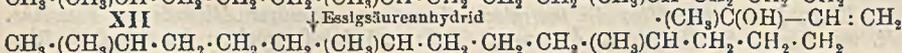
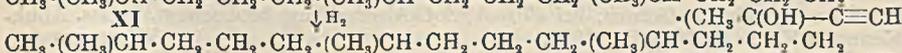
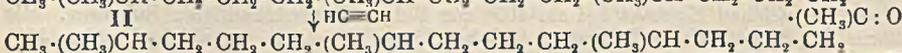
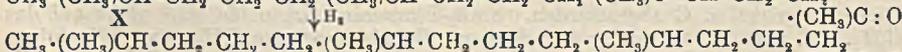
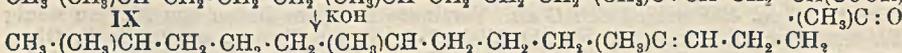
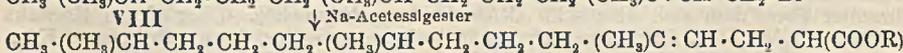
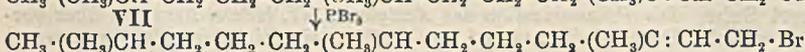
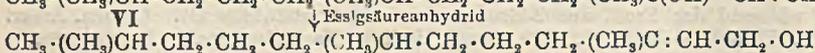
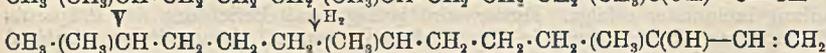
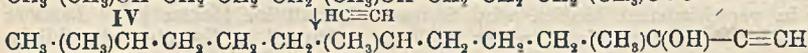
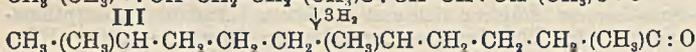
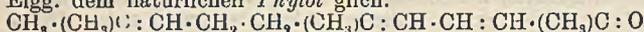
Mary L. Sherrill, Catherine Baldwin und Dorothea Haas, *Die isomeren Formen des 2-Pentens. II. 2-Penten aus 2-Brompentan und 2-Pentanol.* (I. vgl. vorst. Ref.) Aus den in der vorst. Mitt. erörterten Gründen sollte das 2-Penten aus 2-Brompentan (oder 2-Pentanol) das stabilere Elektronenisomere sein u. müßte mit HBr 2-Brompentan liefern. Aus Acetaldehyd u. Propylmagnesiumbromid wurde 2-Pentanol (Kp.₇₆₀ 118,5—119,5°) in schlechter Ausbeute gewonnen u. mit HBr in 2-Brompentan (Kp. 117—118°) übergeführt. Bei der Einw. von methylalkohol. KOH — auch hier ist es nicht günstig, das Carbinol direkt zu dehydratisieren — entsteht ein Gemenge von 1- u. 2-Penten, deren azotropes Gemisch mit Methylalkohol auf Grund der Tatsache zerlegt werden kann, daß von isomeren Äthylenen, die sich in der Lage der Doppelbindung unterscheiden das mit endständiger Äthylenbindung am tiefsten siedet (vgl. BOURGUEL, C. 1928. I. 673). Das erhaltene 2-Penten siedete bei 35,85°, seine azotropen Gemische mit Methylalkohol bzw. A. bei 33,7 bzw. 33,85°. Ebenso wie der Kp. sind Brechungsindex u. D. dieses Körpers niedriger als bei dem Präparat aus 3-Brompentan. Das aus 2-Brompentan erhaltene Prod. addierte HBr ohne Lösungsm. unter Bldg. von 93—95%, in Eg. unter Bldg. von 85% 2-Brompentan; es ist gegen ultraviolettes Licht beständig u. somit sehr ähnlich bzw. ident. mit dem Photoumlagerungsprod. des Pentens aus 3-Brompentan. Es dürfte kaum cis-trans-, sondern wahrscheinlich Elektronenisomerie vorliegen. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 3034—41. 5/10. 1929.) BERGMANN.

Emmy P. Carr, *Die isomeren Formen des 2-Pentens. III. Ultravioletabsorptionspektren der isomeren 2-Pentene.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die in den vorangehend referierten Mitt. beschriebenen elektronenisomeren 2-Pentene (aus 2- bzw. 3-Brompentan) zeigen völlig verschiedene Ultravioletabsorption, u. zwar verschieden schon im nahen Ultraviolet (während cis-trans-isomere Äthylene sich erst im fernen Ultraviolet absorptionspektrometr. unterscheiden). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der HBr -Addition in verschiedenen Medien wird festgestellt, daß im Hexan jedes Isomere dasselbe Spektrum besitzt wie in reiner fl. Form, während in Eg. eine allmähliche Umwandlung ineinander erfolgt. Ferner wird gezeigt, daß Belichtung des Präparats aus 3-Brompentan Umwandlung in das Elektronenisomere (ferner Polymerisation) bewirkt, während das Prod. aus 2-Brompentan viel lichtstabiler ist. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 3041—53. 5/10. 1929. South Hadley, Massachusetts.) BERGMANN.

Herbert Bahr, *Die Polymerisation des Acetylen.* Vf. leitete Acetylen über verschiedene Kontakte: Durch FeS entstand von 300° an ein leichtbeweglicher schwarzbrauner Teer, dem sich über 430° C-Abscheidung beigesellte. Über einem Kontakt von 50% Ni u. 50% Sn bildete sich bei 280° ein wasserhelles, dann grünbraunes Kondensat, bei ca. 430° schied sich C ab. Verzinnete Fe-Späne ließen von 250° an wenig Fl. entstehen, die lange hell gefärbt blieb; bei höheren Temp. wurde die Fe-Oberfläche freigelegt u. C abgeschieden. SnCl_2 -Bimsstein wirkte bis 500° nicht auf das C_2H_2 , ließ darüber nur wenig C auftreten. Beimischung von NH_3 zum C_2H_2 führte über den gleichen Kontakt bei ca. 400° zur Bldg. selbstentzündlicher Substanz. Mit konz. PO_4H_3 getränkter Bimsstein ließ bei 230—240° einen Acetaldehyd-, über 400° einen unangenehmen Geruch, bei 470—480° C-Abscheidung beobachten. (Ges. Abhh. Kenntnis Kohle 8. 283—85. 1928.) BÖRNSTEIN.

Kozo Kashima, *Über die thermische Zersetzung primärer Alkohole der Fettrreihe.* Vf. untersucht die Bldg. von Äthern u. Olefinen beim Überleiten der Alkohole über japan. Ton bei 200—400°. Bei niedrigeren Temp. ist die Ätherbldg. stärker als bei höheren, bei denen die Olefinbldg. überwiegt; es wird deshalb angenommen, daß zunächst Äther entstehen, die bei höheren Temp. weiter in Olefine u. W. zerfallen. Diese Annahme läßt sich auch thermochem. begründen. — Methanol liefert Dimethyläther, Äthylen, Propylen u. bei 400° geringe Mengen Hexamethylbenzol (F. 162—163°). — A. gibt von 300° ab annähernd konstante Ausbeuten an Äthylen (40—45%). — Propylalkohol liefert bei 200—250° erhebliche Mengen Dipropyläther; bei 350° entsteht Propylen in 93%ig. Ausbeute. — Das aus Butylalkohol entstehende Butylen ist ein Gemisch von 1 Teil α -Butylen u. 2—6,5 Teilen β -Butylen; die Butylenmenge ist von 300° an fast konstant. — n-Amylalkohol gibt bei 260—270° n-Amylen u. Di-n-amylläther (Kp.₁₂ 68—71°; $n_D^{13,8} = 1,430$). (Bull. chem. Soc. Japan 4. 177—90. Aug. 1929. Tokio.) OST.

F. Gottwalt Fischer und Kurt Löwenberg, *Die Synthese des Phytols*. Nachdem in einer früheren Unters. (vgl. C. 1928. II. 535) das Formelbild I für das Phytol sicher-gestellt u. das durch Spaltung von Phytol erhaltene Keton $C_{18}H_{36}O$ (II) vom Farnesol ausgehend synthetisiert wurde, soll jetzt von einem leichter als Farnesol zugänglichen Körper, dem *Pseudojonon* (III) die Synthese des Phytols ausgeführt werden. Der zuerst eingeschlagene Weg, durch Umlagerung des aus Hexahydropseudojonon durch Anlagerung von Acetylen erhaltenen tertiären Acetylenearbinols mit Ameisensäure erwies sich als nicht gangbar, da nicht wie erwartet ein Gemisch α, β -u. β, γ -ungesätt. Aldehyde, die dann weiter hätten verarbeitet werden sollen, sondern vorwiegend ein ungesätt. Keton entsteht. Als geeignet erwies sich eine andere Umlagerungsrk.: Tertiäre Äthylencarbinole gehen unter Einw. von Acetanhydrid in primäre ungesätt. Alkohole über. Das *Äthylencarbinol* $C_{15}H_{30}O$ (*Tetrahydronerolidol*) (VI) wird durch katalyt. Hydrierung des *Acetylenearbinols* $C_{15}H_{28}O$ (V) leicht erhalten. Durch Acetanhydrid entsteht zunächst ein beständiges Acetylprod., das in Ggw. von überschüssigem Acetanhydrid von 80° an Umwandlung in das acetylierte *Tetrahydrofarnesol* (VII) erfährt. Außerdem findet Essigsäureabsplattung zum zweifach ungesätt. *KW-stoff* $C_{15}H_{28}$ (*Tetrahydrofarnesen*) statt. — Da bei der weiteren Hydrierung des Tetrahydrofarnesols zum Hexahydrofarnesol, aus dem das Keton $C_{18}H_{36}O$ schon synthetisiert worden war (l. c.), auch der unbrauchbare gesätt. KW-stoff $C_{15}H_{32}$ in größerer Menge entsteht, so wurde, um diese unerwünschte Rk. zu vermeiden, Tetrahydrofarnesol in das reaktionsfähige *Bromid* (VIII) verwandelt, dies mit Na-Acetessigester kondensiert (IX) u. nach der Ketonspaltung das ungesätt. Keton $C_{18}H_{34}O$ (X) erhalten. Dessen Hydrierung liefert das schon bekannte Abbauketon aus Phytol, *2,6,10-Trimethyl-pentadecanon-(14)* (II). Durch Wiederholung der Rk.-Folge, Anlagerung von Acetylen, Hydrierung des *Acetylenearbinols* (XI) zum *Äthylalkohol* (XII), Umlagerung mit Acetanhydrid wurde der primäre ungesätt. *Alkohol* $C_{20}H_{40}O$ (I) erhalten, der in allen Eigg. dem natürlichen *Phytol* glich.

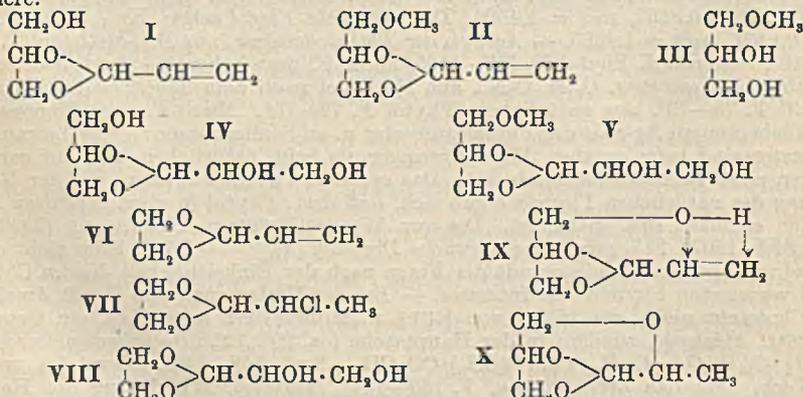


Versuche. *2,6-Dimethylundecanon-(10)*, *Hexahydropseudojonon* (IV), aus reinem *Pseudojonon* (Kp.₁₂ 142—147°) durch katalyt. Hydrierung. Dünfl., fast geruchloses Öl, Kp.₁₂ 120—122°. — *Semicarbazon*, F. 95—96°. — *2,6-Dimethyl-10-äthynylundecanol-(10)*, $C_{15}H_{28}O$ (V) durch Einleiten von trockenem Acetylen in eine äth. Lsg. von Hexahydropseudojonon (+ Na-Amid) unter Eiskühlung u. Rühren. Die Mischung riecht gegen Ende der Rk. nach Muskatnuß. Nach dem Dest. ist die Verb. eine farb.-u. geruchlose Fl., Kp.₁₀ 135,5—136,5°. $D_{25}^{25} = 0,8464$, $n_D^{25} = 1,4488$. — *Acetat*, Kp.₁₁ 152—152,5°. — *Ag-Salz*, $AgC_{15}H_{27}O$, krystallin. Flocken, die beim Aufbewahren im Exsiccator braun u. schmierig werden. Gibt beim Erwärmen seiner Bzl.-Lsg. mit Alkylhalogeniden krystallin. hellgelbe Additionsprodd., die beim trocknen

Erhitzen heftig explodieren. — *2,6-Dimethyl-10-vinylundecanol-(10)*, *Tetrahydronerolidol (VI)*, aus V durch katalyt. Hydrierung (Einleiten der berechneten Menge H_2 unter Schütteln in Methanol in Ggw. von Pd-CaCO₃). Die Verb. wurde nicht rein dargestellt. Durch vollständige Hydrierung entstand *2,6-Dimethyl-10-äthylundecanol-(10)*, Kp.₁₀ 140,5°. — *2,6,10-Trimethyldecan-10-ol-(12)*, *Tetrahydrofarnesol*, C₁₅H₃₀O (VII), durch Umlagerung von VI unter verschiedenen Bedingungen. Bei 9-std. Einw. von sd. Acetanhydrid bildete sich viel KW-stoff (wahrscheinlich *Tetrahydrofarnesen*, C₁₅H₂₈, Kp.₁₀ 120—121°) u. nur ca. 35% primäres Carbinol. Erhitzen mit Ameisensäure lieferte nur KW-stoff. 75—90-std. Erwärmen mit Acetanhydrid auf 100° führte zum Ziel. Das zuerst entstandene *Tetrahydronerolidolacetat*, Kp.₁₁ 146—153°, ist in reinem Zustand auch bei längerem Erhitzen auf 150° beständig, lagert sich jedoch in Ggw. von Acetanhydrid von ca. 80° an in das Acetat des primären ungesätt. Alkohols um. Nebenbei findet unter Essigsäureabspaltung Bldg. des zweifach ungesätt. KW-stoffs statt. *Tetrahydrofarnesol* riecht schwach nach Cedernholz, Kp.₁₀ 152—156°. — *Acetat*, Kp.₁₁ 164—167° (*Tetrahydronerolidol*, Kp.₁₁ 136—138°). — *2,6,10-Trimethyl-10-dodecänylbromid-(12)*, *Tetrahydrofarnesylobromid*, C₁₅H₂₉OBr (VIII), aus VII mit PBr₃ in PAc. in einer Kältemischung. Das Bromid zers. sich beim Destillieren unter 10 mm Druck. — *2,6,10-Trimethylpentadecan-10-on-(14)*, C₁₈H₃₄O (X), aus VIII durch Na-Acetestigester u. sofortige Ketonspaltung des substituierten Acetestigesters. Das farblose Keton siedet bei 10 mm zwischen 173,5—175° unzers., doch leicht gelblich. Das *Semicarbazon* konnte nicht rein erhalten werden, es schm. schon fast bei Zimmer-temp. — *2,6,10-Trimethylpentadecanon-(14)*, C₁₈H₃₆O (II), aus X durch katalyt. Hydrierung. Kp.₁₀ 173,5—174°, ident. mit dem früher (l. c.) dargestellten Prod. u. dem Abbauketon C₁₈H₃₆O aus Phytol. D.²⁵₀ = 0,8337, n_D²⁵ = 1,4434. Aus Pseudojonon wurde mit dieser Rk.-Folge das Keton in 20—25% der theoret. Ausbeute erhalten. *Semicarbazon*, aus Methanol F. 66—67°. — *2,6,10-Trimethyl-14-äthylpentadecanol-(14)* (XI), aus II durch Anlagerung von Acetylen, Kp.₁₁ 184—185°. Schwach grünliches, dickfl. Öl. — *Ag-Salz*, schmierig. — *2,6,10-Trimethyl-14-vinylpentadecanol-(14)*, C₂₀H₄₀O (XII), aus XI durch katalyt. Hydrier. Kp.₁₁ 183—185°. — *2,6,10,14-Tetramethylhexadecan-14-ol-(16)*, *Phytol*, C₂₀H₄₀O (I), aus XII durch Umlagerung mit Acetanhydrid wie beim Tetrahydronerolidol, doch sind die Ausbeuten hier geringer. Als Nebenprod. entsteht *Phytadien*, Kp.₁₀ 180—182°. Das *synthet. Phytol* zeigt: Kp.₁₀ 202 bis 204°, D.²⁵₄ 0,8497, n_D²⁵ = 1,4595. Das *natürliche Phytol* zeigt: Kp.₁₀ 202,5—204°, D.²⁵₄ 0,8491, n_D²⁵ = 1,4623. — *Ag-Salz der Phthalestersäure*, aus Bzl.-Methanol F. 114 bis 116°, aus natürl. Phytol F. 117—119°, Misch.-F. dazwischen. — *Semicarbazon des Brenztraubensäureesters*, C₂₄H₄₆O₃N₃, aus Methanol nach dem Trocknen im Vakuum bei 50° F. 70—75°, aus natürlichem Phytol F. 72—75°. Misch.-F. ohne Depression. Die Ausbeuten an Ag-Salz der Phthalsäureester u. an Semicarbazon der Brenztraubensäureester sind beim synthet. Phytol geringer als beim natürlichen, was auf geringe Mengen einer Beimischung hindeutet. Das synthet. Phytol ist inakt., bei der Nachprüfung des natürlichen Phytols ergab sich, daß dest. Phytol in allen geprüften Präparaten ebenfalls opt. inakt. ist. Die von WILLSTÄTTER u. HOCHEDER (LIEBIGS Ann. 354 [1907]. 248) gefundene schwache Drehung ($\alpha_D^{20} = +0,79^\circ$) beim nicht dest. Phytol ist im Zusammenhang mit der Frage nach der Einheitlichkeit des im Chlorophyll veresterten Phytols von Interesse. — Bei der Umlagerung von V mit Ameisensäure entsteht nicht, wie früher von RUPE u. Mitarbeitern angegeben, ein Gemisch ungesätt. Aldehyde, sondern in der Hauptsache (ca. 90%) *2,6,10-Trimethyl-dodecan-9-on-(11)* C₁₆H₂₈O = C₁₀H₂₁·CH:C(CH₃)·CO·CH₃, Kp.₁₀ 148—149°. Gereinigt wurde die Verb. über das *Semicarbazon*, F. 133—134°. Katalyt. Hydrierung des Ketons ergab *2,6,10-Trimethyl-dodecanon-(11)*, C₁₅H₃₀O, Kp.₁₀ 139—140°, leicht bewegliche, farblose Fl. — *Semicarbazon*, F. 45,5—46,5°. Durch Red. des Ketons entsteht *2,6,10-Trimethyl-dodecanol-(11)*, dickfl. Öl, Kp.₁₁ 146,8—147,2°. — Durch Ozonisation des ungesätt. Ketons C₁₅H₂₈O u. Red. des Ozonids wurde der *Aldehyd* C₁₁H₂₂O erhalten, der bei der Oxydation *2,6-Dimethylnonansäure-(9)*, C₁₁H₂₂O₂, dünnfl. Öl von Umlagerung von V mit Ameisensäure wurde *2,6,10-Trimethyl-dodecan-10-ol-(12)*, C₁₅H₂₆O = C₁₀H₂₁·CH₂·C(CH₃):CH·CHO, isoliert als Bisulfitverb. Der schwach grünliche Aldehyd siedete unter 11 mm bei 156—157°. — Zur Beantwortung der Frage, ob die Umlagerung tertiärer Acetylen-carbinole auch sonst vorwiegend zu Methylketonen führt, wurden schon früher von RUPE u. Mitarbeitern untersuchte Beispiele nachgeprüft. Die Umlagerung von *1-Äthylcyclohexanol* (aus Cyclohexanol u. Acetylen) liefert *Cyclohexen-1-*

yl-1-methylketon u. nicht, wie RUPE, MESSNER u. KAMBLI (C. 1928. I. 2311) annahmen, Cyclohexylidenacetaldehyd. Die durch Hydrierung daraus erhaltene Verb. ist Cyclohexylmethylketon, Kp.₁₁ 68°, Semicarbazon, F. 174—175°, damals irrthümlich als Cycloacetaldehyd angesprochen. Das Semicarbazon dieses schon bekannten Aldehyds schm. bei 132—134° (WALLACH, LIEBIGS Ann. 359 [1908]. 313). — Das Isobutylmethyl-äthylcarbinol (aus Isobutylmethylketon u. Acetylen) lieferte bei der Umlagerung 2,4-Dimethylhexen-3-on-(5), nicht wie damals (RUPE, WIRZ u. LOTTER, Helv. chim. Acta 11 [1928]. 965; C. 1928. II. 2343) angenommen wurde, 2,4-Dimethylhexen-3-al-(6). — 2,6,10-Trimethyl-10-glycidododecansäureäthylester, aus Hexahydropseudojonon, Chlor-essigsäureäthylester u. NaNH₂, Kp.₁₁ 178—179°, ergab bei der Red. nach A. VERLEY (C. 1924. II. 831) den gesätt. Alkohol nicht in nachweisbarer Menge. — 2,6,11,15-Tetramethylhexadecan, Di-(tetrahydrogeranyl) C₂₀H₄₂ aus Tetrahydrogeranylbromid durch 20-std. Erwärmen mit Kalium in Bzl., Kp.₁₁ 171,8—172,6°. Die Eig. dieses „Isophytans“ sind ident. mit denen des Phytans. — 2,6-Dimethyldecan-10 (C₁₂H₂₀O₂), erhalten durch Säurespaltung von Tetrahydrogeranylacetessigester, schwach riechendes Öl, Kp.₁₀ 159,5—160,5°. Wahrscheinlich ident. mit der früher (WILLSTÄTTER, MAYER u. HÜNI, LIEBIGS Ann. 378 [1910—1911]. 145) durch Oxydation des Abbauketons aus Phytol erhaltenen Säure C₁₀H₂₀O₂. (LIEBIGS Ann. 475. 183—204. 12/10. 1929. München, Bayer. Akad. d. Wissensch.) FIEDLER.

Harold Hibbert und Myron S. Whelen, Reaktionen zur Erforschung der Kohlenhydrate und Polysaccharide. XXIII. Synthese und Eigenschaften von Oxyalkylidenglykolen und -glycerinen. (XXII. vgl. C. 1929. I. 1799.) Acrolein kondensiert sich mit Glycerin ohne Katalysator zu 1,2-Acrylidenglycerin (I), dessen Konst. durch Methylierung (II) u. Hydrolyse zu dem bekannten Glycerin- α -methyläther (III) festgestellt wurde. Ein isomeres 1,3-Acrylidenglycerin konnte nicht beobachtet werden; wenn es überhaupt entsteht, muß es in den polymeren Zustand übergehen u. in den großen Mengen sirupöser Nebenprodd. sein, die stets auftraten. Acrylidenglykol (VI) konnte nur indirekt über das β -Chlorpropylidenglykol (VII) dargestellt werden (vgl. hierzu WITZEMANN, Journ. Amer. chem. Soc. 36 [1914]. 1766. 1908). Bei der Oxydation mit wss. KMnO₄ geben I u. VI die entsprechenden Dioxyverb. IV u. VIII, die keine Neigung zur Polymerisation zeigen. Dagegen bildet II innerhalb einiger Monate das Dimere.



Versuche. β -Chlorpropylidenglykol (VII). Zu äthylenglykol. HCl (30 Gew.-%) läßt man unter starkem Röhren Acrolein bei 0—4° zutropfen. Farblose Fl. Kp.₁₈ 70 bis 72°. Färbt sich beim Stehen braun. — Acrylidenglykol (VI). Aus dem vorigen mit gepulvertem trockenem KOH in der Wärme. Farbloses, leicht bewegliches Öl von süßlichem, leicht unangenehmem Geruch. Kp.₇₆₀ 115—116°. Ausbeute ca. 50%. — 1,2-Dioxypropylidenglykol (VIII). VI wird in wss. Suspension mit gesätt. KMnO₄-Lsg. unter Röhren u. Kühlen oxydiert. Zähes farbloses Öl vom Kp.₅ 136—138°, n_D¹⁷ = 1,4695. Ausbeute 41%. — 1,2-Acrylidenglycerin (I). Äquimolekulare Mengen von Acrolein u. Glycerin werden einige Wochen in einer Druckflasche auf 50—60° gehalten. Vakuumdest. ergab ein klares Öl, Kp.₁₀ 98—105°, n_D¹⁷ = 1,4638, das sich in zwei Fraktionen vom Kp.₇₆₀ 204—208° bzw. 208—215° zerlegen ließ (cis- u. trans-Form?), stark ungesätt. war u. einen starken, aber nicht unangenehmen Geruch besaß. Aus-

beute 10—15%. — *1,2-Acrylidenglycerinmethylläther* (II). Durch Methylierung von I mit CH_3J u. Ag_2O . Leicht bewegliche Fl. mit äth. Geruch, $K_{p,13} 70^\circ$, $n_D^{17} = 1,4408$. Polymerisiert sich beim Stehen in einigen Monaten. — Bei Hydrolyse mit 0,5%_{ig}. alkoh. HCl (75%_{ig}. A.) liefert er *Glycerin- α -methylläther* (III). $K_{p,13} 110$ — 112° . — *1,2-Dioxypropylidenglycerin-1-methylläther* (V). Aus II mit wss. KMnO_4 . Schweres, leicht gelbliches Öl. $K_{p,1-2} 146^\circ$, $n_D^{17} = 1,4680$. — *1,2-Dioxypropylidenglycerin-(1,2')* (IV). Analog VIII aus I. Das resultierende Öl bestand aus einer Fraktion vom $K_{p,2} 54^\circ$, dessen Konst. noch nicht feststeht. Sie ist gegen Br , KMnO_4 u. Na gesätt. u. liefert bei der Hydrolyse einen Aldehyd, der nicht identifiziert wurde. Möglicherweise ist der Körper ein *bicycl. Acetal*, das durch Wanderung eines H-Atoms entsteht (IX u. X). — Außerdem läßt sich *1,2-Dioxypropylidenglycerin-(1,2')* isolieren, ein leicht gelbliches, sehr zähes Öl vom $K_{p,5} 200$ — 204° , $n_D^{17} = 1,4888$. Ausbeute gering. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 3115—23. 5/10. 1929. Montreal, Can., Stärke- u. Papier-Unters.-Inst. MC GILL-Univ.)

ERLBACH.

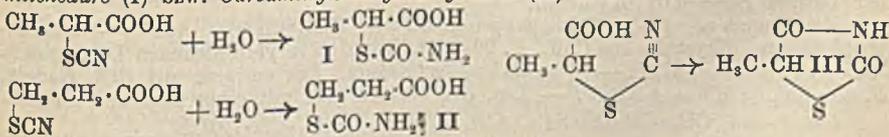
M. Elgort, *Innere Reibung und Schmelzkurven des Systems Äthylendiamin-Wasser*. Für verschiedene Mischungsverhältnisse Äthylendiamin-W. werden spezif. Gew. u. innere Reibung bei 0° , 25° u. 50° ($\pm 0,05^\circ$) bestimmt. Aus dem Schmelzdiagramm wurde das noch nicht bekannte Dihydrat $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (F. — $10,0^\circ$) festgestellt, wie auch das Vorhandensein des Monohydrats (F. + $10,0^\circ$) bestätigt. Dem Dihydrat entsprechen auf den Isothermen der inneren Reibung charakterist. Maxima; das Monohydrat macht sich dagegen nur bei 0° durch eine Wölbung bemerkbar. Beim Äthylendiamin fehlt das dem $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ analoge Halbydrat. — In Komplexverb. ist das Äthylendiamin 2NH_3 gleichwertig u. gibt sehr beständige Verb. vom Typ $\{\text{Co} \cdot 3[\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]\}_x$, in welchen beide NH_2 -Gruppen gleichwertig sind; damit stimmt die Existenz eines Dihydrats des Äthylendiamins überein. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 947—59. 1929. Allruss. Akad. d. Wiss., Chem. Inst.)

ANDRUSSOW.

Bruno Zaar, *Über einige neue Homologe des Crotonaldehyds*. Nach Erhitzen im Autoklaven von *Önanthol* mit *Acetaldehyd* unter Zusatz von Chlorzink auf 145 — 155° konnte aus dem Rk.-Prod. *α -n-Amylcrotonaldehyd* in 20 — 25% _{ig}. Ausbeute herausfraktioniert werden. Gelbliche Fl. von ranzigem Geruch; $K_{p,3} 57$ — 59° ; *Semicarbazon*, F. 168 — $168,5^\circ$. Der über das *Semicarbazon* gereinigte Aldehyd zeigt keinen ranzigen Geruch; $K_{p,3} 57$ — 59° ; $D^{15} 0,8584$; $n_D^{20} = 1,453 62$; Mol.-Refr. $44,13$. *Oxim*: ölig; *p-Bromphenylhydrazon*, F. 63 — 64° ; *p-Nitrophenylhydrazon*, F. 102 — 103° . Durch Oxydation mit AgO wurde *α -n-Amylcrotonsäure*, $K_{p,3,5} 118$ — 124° , SZ. $358,4$, erhalten, u. aus dieser das *Amid*, F. 100° . Mit Zinkstaub u. Eisessig konnte aus dem Aldehyd das *Acetat*, $K_{p,2,5} 74,5$ — 77° , u. aus diesem durch Verseifung der *α -n-Amyl- β -methylallylalkohol*, $K_{p,4,5} 82,5^\circ$, gewonnen werden. In analoger Weise wurde aus *n-Butyraldehyd*, *Acetaldehyd* u. Chlorzink der *α -Äthylcrotonaldehyd* dargestellt; leicht bewegliche Fl. von einem an *Benzaldehyd* u. *Furfural* erinnerndem Geruch u. beißendem Zwiebelgeschmack; $K_{p,11} 34$ — 38° ; $D^{15} 0,8723$; $n_D^{20} = 1,447 62$; *Semicarbazon*, F. 194 bis 195° ; *p-Nitrophenylhydrazon*, F. $154,5$ — $155,5^\circ$; *m-Nitrobenzhydrazon*, F. 144 — 145° . Es wurden ferner dargestellt: *α -n-Hexylcrotonaldehyd*, $K_{p,2,5} 70$ — 75° ; $D^{15} 0,8630$; $n_D^{20} = 1,454 12$; *Semicarbazon*, F. 162 — 163° (mit milderem, süßlichem Geruch als *α -n-Amylcrotonaldehyd*), u. *α -n-Octylcrotonaldehyd*, $K_{p,3} 99$ — 103° ; $D^{15} 0,8640$; $n_D^{20} = 1,457 12$; *Semicarbazon*, F. 163 — $163,5^\circ$. (Ber. Schimmel 1929. Jubil.-Ausg. 309—16. 1/9.)

ELLMER.

Arne Fredga, *Über Rhodanpropionsäuren*. Vf. stellt α - u. β -Rhodanpropionsäure aus Rhodankalium u. Halogenpropionsäuren her. Sie sind mit den entsprechenden Selencyanocarbonsäuren isomorph u. können durch Impfen mit der Selenverb. zur Krystallisation gebracht werden. Sie gehen durch W.-Aufnahme in *Carbaminylthio-milchsäure* (I) bzw. *Carbaminylthiohydracrylsäure* (H) über.



Aus I läßt sich Methyldiketothiazolidin (III) darstellen, das auch unmittelbar aus α -rhodanpropionsäurem K durch Umlagerung bei Einw. von HCl in absol. Ä. entsteht. Opt. Spaltung von α -Rhodanpropionsäure über die Salze war ohne Erfolg. Die akt. α -Rhodanpropionsäuren wurden aus den akt. α -Brompropionsäuren dargestellt. Drehung

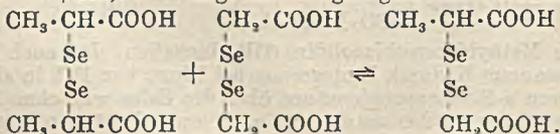
bei Anfang- u. Endprod. u. dessen K-Salz gleichsinnig. Die akt. α -Rhodanpropionsäure läßt sich ohne Racemisation in I überführen. Hierbei ändert sich die Drehungsrichtung in monomolekularer Abhängigkeit von der Zeit. Akt. I gibt mit HCl rac. III, wahrscheinlich der Enolisierung wegen (vgl. KALLENBERG, C. 1923. I. 673). — Rhodanpropionsäure u. I gehen in alk. Lsg. in Thiomilchsäure über.

Versuche. *Rhodansäure*, Darst. nach KLASON (Ber. Dtsch. chem. Ges. 10 [1877]. 1346), Öl mit Selencyanessigsäure geimpft, F. 35—40°, nicht umkrystallisierbar, sehr zerfließlich. — α -Rhodanpropionsäure, $C_4H_5O_2NS$. Zu konz. α -Brompropionsäure-K-Lsg. wird berechnete Menge festes Rhodankalium zugegeben, Lsg. zur Trockne eingedampft u. Krystallmasse mit absol. A. ausgezogen. Weiße Nadeln aus A., in W. sl., in A. mäßig l. *Na-Salz* analog. *Ca-Salz* + 2 aq aus K-Salz mit $CaCl_2$. *Ba-Salz* aus freier Säure u. Ba-Carbonat. *Freie Säure* aus dem K-Salz mit Schwefelsäure, Ausäthern, Eindampfen. In W., A., Ä. sl. Viereckige Tafeln aus Bzl., F. 49,5—51°. Entwickelt mit Carbonaten CO_2 , läßt sich (Phenolphthalein als Indicator) scharf titrieren, geht an der Luft leicht in I, über P_2O_5 in III über. Affinitätskonst. $3,62 \cdot 10^{-3}$ (Mittelwert bei 25°). — (—)- α -Rhodanpropionsäures K. Aus (—)- α -Brompropionsäure. $[\alpha]_D^{25} = 58,2$. Weiße Nadeln. *Freie Säure*, Darst. wie die der rac. Verb., F. 50—52°. $[\alpha]_D^{25} = -55,0^\circ$. — (+)- α -rhodanpropionsäures K-Salz, $[\alpha]_D^{25} = 58,3^\circ$. *Freie Säure*, F. 51—53°, $[\alpha]_D^{25} = 54,2^\circ$. — *Carbaminyllthiomilchsäure* (I). Darst. aus α -Rhodanpropionsäure mit etwas HCl. Nach wenigen Tagen bei Zimmertemp. Auscheidung von langen Prismen. In W., Ä., Essigester ziemlich l. in A. u. Aceton ll., in Chlf. u. Bzl. swl. Umkrystallisieren aus W., F. 125° (Gasentw.). In alk. Lsg. leicht Bldg. von Thiomilchsäure. Affinitätskonst. bei 25° $3,26 \cdot 10^{-4}$. — *Arylamine der Carbaminyllthiomilchsäure*, Darst. aus rhodanpropionsäurem K- u. Arylamin-Chlorhydrat. Es handelt sich nach FRERICHS u. BECKURTS (Journ. prakt. Chem. [2] 66 [1902]. 172) nicht um Salze, sondern um Arylamide. — *Carbaminyllthiomilchsäure-o-tolidid*, $C_{11}H_{14}O_2N_2S$. Aus A. F. 135—137°. — *p-Tolidid*, F. 114—115°. — α -Naphthylamid, $C_{14}H_{14}O_2N_2S$. F. 161—162°. — β -Naphthylamid, F. 154—156°. — (+)-Carbaminyllthiomilchsäure, $C_4H_7O_2NS$. F. 117° (Gasentw.). $[\alpha]_D^{25} = 94,7$. — (—)-Carbaminyllthiomilchsäure, F. 117° (Zers.). $[\alpha]_D^{25} = -94,0^\circ$ (unrein). — *Methylidiketothiazolidin*, $C_4H_5O_2NS$ (III). Darst. aus I u. HCl oder rhodanpropionsäurem K u. HCl. Weiße Tafeln aus Bzl.-PAe., F. 48—50°. — β -Rhodanpropionsäure, $C_4H_5O_2NS$. β -Chlorpropionsäure in konz. Lsg. mit Krystallsoda neutralisiert u. mit festem Rhodannatrium versetzt. 3—4 Wochen bei Zimmertemp. stehen lassen, über Schwefelsäure im Vakuum trocknen u. Krystallmasse mit absol. A. ausziehen, Na-Salz in weißen Nadeln. *Freie Säure*, entsprechend der α -Verb. erhalten. F. 7,5—8,5°. Affinitätskonst. bei 25° $1,32 \cdot 10^{-4}$. — *Carbaminyllthiohydracrylsäure*, $C_4H_7O_2NS$ (II). Aus β -Rhodanpropionsäure. Rechteckige Tafeln, F. 149—150°. — K i n e t. V e r s u c h e: Genaue Wiedergabe der polarimetr. Verfolgung der Umwandlung von α -Rhodanpropionsäure in I, Racemationsverlauf der α -Rhodanpropionsäure. (Journ. prakt. Chem. [2] 123. 110—28. Sept. 1929. Upsala, Univ.) HERVEY.

Arne Fredga, *Über Selencyanpropionsäuren und α -Selencyanbuttersäuren*. II. (I. vgl. C. 1929. I. 1675; vgl. auch vorst. Ref.) Im Anschluß an die früher beschriebene Darst. (I. c.) der rechtsdrehenden Verb. wird (—)- α -Selencyanpropionsäure aus (—)- α -Brompropionsäure dargestellt. Hieraus kann (+)- α -Diselendilactylsäure dargestellt werden. — Fernerhin wird die β -Selencyanpropionsäure, α -Selencyanbuttersäure, β -isobuttersäure dargestellt u. untersucht. Desgleichen die entsprechenden Diselenide. — Von der α -Diselendibuttersäure sind zwei inakt. Modifikationen zu erwarten, weil zwei gleichwertige asymm. C-Atome vorhanden sind. Nur eine konnte erhalten werden. — Diselenidsäuren lassen sich mittels J in alk. Lsg., oder H_2O_2 zu Selenidsäuren mit

der Gruppe $Se \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow \end{matrix} -OH$ oxydieren.

Versuche. (—)- α -Selencyanpropionsäure, $C_4H_5O_2NSe$. Aus (—)- α -Brompropionsäure. Krystalle aus Chlf., F. 90—91°, Rotation in verschiedenen Lösungsm. *K-Salz*, $[\alpha]_D^{25} = -67,1^\circ$. — (+)-Diselendilactylsäure. Aus vorigem mit HCl, Nadeln, F. 43—45°, $[\alpha]_D^{25} = +261,3^\circ$. — Lsg. des vorigen gibt mit einer Lsg. von Diselen-



diglykolsäure vom F. 99—100° (aus Selencyanessigsäure u. HCl) Drehungsänderung, womit Vf. seine Auffassung über die Radikaldissoziation der Diselenide u. Rekombination der Radikale begründet (vgl. obiges Schema).

Diselendihydracrylsäure, $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Se}\cdot\text{Se}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$. Aus β -Selencyanpropionsäure u. HCl in der Hitze. Abwechselnd aus W. u. Chlf.-Essigester, F. 137°. In A., Essigester, w. W. II., in k. W., CCl_4 , Chlf., Bzl. swl. — α -Selenyanbuttersäure, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{NSe}$. Aus α -Brombuttersäure. *K-Salz* aus A. rein. *Freie Säure* (F. 50—51°), in A., Ä., Aceton u. W. II. An der Luft Bldg. von Diselendibuttersäure. Affinitätskonst. bei 25° $2,70\cdot 10^{-3}$ (Mittelwert). — α -Diselendibuttersäure, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Se}_2$. Aus α -Brombuttersäure u. Selencyanalkium. Aus CCl_4 , F. 80—81°. — α -Selenyanisobuttersäure. Aus α -Bromisobuttersäure (F. 46—48°, durch Bromierung von Isobuttersäure erhalten). *K-Salz* aus A. *Freie Säure* abwechselnd aus CCl_4 u. Toluol, F. 79—80°. In A., Ä., Chlf. u. Aceton II. Affinitätskonstante $6,1\text{—}10^{-3}$ (Mittelwert). — α -Diselendiisobuttersäure, aus vorigem u. W. In Ä., Aceton, Essigester mäßig l., in Chlf., Bzl., W. swl. F. 185° (Zers.). — *Selencyanessigsäure*. Darstellung nach HOFMANN (LIEBIGS Ann. 250 [1889]. 300). F. 84—85°. Affinitätskonst. $1,79\cdot 10^{-3}$ (Mittelwert). — Diselendisäuren lassen sich mit J oder H_2O_2 in Selenincarbonensäuren überführen: $\text{R}\cdot\text{Se}\cdot\text{Se}\cdot\text{R} + 6\text{J} = 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{R}\cdot\text{Se}\cdot\text{OOH} + 6\text{HJ}$. Jodometr. Titration (Stärke als Indicator) möglich. — α -Seleninpropionsäure, $\text{HOOC}(\text{CH}_3)\text{CH}\cdot\text{SeOOH}$. Aus Diselendilactylsäure u. H_2O_2 , F. 83° (Zers.). — α -Selenisobuttersäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{Se}$. Analog vorigem aus Diselendiisobuttersäure. F. 122° (Zers.). — *Seleninessigsäure*, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{Se}$. Aus Diselendiglykolsäure, F. 99° (Zers.). (Journ. prakt. Chem. [2] 123. 129—45. Sept. 1929. Upsala, Univ.) HERV.

M. Gehrke und **H. H. Willrath**, *Über Gleichgewichte zwischen Oxysäuren und ihren Anhydroformen*. Frisch angesetzte $\frac{1}{10}$ -n. wss. Glykolsäurelsgg. zeigten nach der Methode von KUNZ (C. 1901. I. 791) keinen Glykolidgeh., $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. von *Milchsäure* (D. A. B. 6) einen Lactidgeh. von 36,9%, der beim Stehen in der Kälte nicht abnahm. Nach 20std. Sieden ist die $\frac{1}{10}$ -n. Milchsäurelsgg. prakt. frei von Anhydroformen; Verseifungskonstante $k = 0,142 \pm 0,0027$. $\frac{1}{10}$ -n. α -Oxybuttersäure- u. β -Oxybuttersäurelsgg. enthielten zunächst nur ca. 60% freie H⁺; Verseifung bei 100° ergibt, daß bei beiden auch im stabilen Gleichgewicht noch 4—5 oder 8—10% (je nachdem, ob die Anhydroprodd. noch eine freie COOH-Gruppe besitzen oder nicht) nicht titrierbarer Anhydroprodd. vorhanden sind; Verseifungskonstanten $k = 0,0362 \pm 0,00071$ bzw. $0,00846 \pm 0,000051$. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 142. 301—08. Juli 1929. SCHERING-KAHLBAUM A.-G., Hauptlab., Mitt. 13.) KRÜGER.

A. Tschitschibabin, *Zur Frage der Existenz einer isomeren Oxalsäure*. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 607—12. — C. 1929. I. 1327.) TAUBE.

J. Hume und **J. Colvin**, *Zersetzung des Halbydrats von saurem Kaliumoxalat*. Die Krystalle von $\text{KHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ in Form von durchsichtigen dünnen Platten werden hergestellt durch Mischen äquivalenter Lsgg. von $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ u. $(\text{COOH})_2$ unter Kühlung auf 3°. Die Zersetzung findet nach der Gleichung: $2\text{KHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KHC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ bei 6,4° statt. Oberhalb der Zers.-Temp. treten bei mkr. Betrachtung von mutterlaugefreien Krystallen dunkle Stellen auf, die an einer Ecke des Plättchens beginnend sich über den ganzen Krystall ausdehnen, wobei die Grenzen der dunkeln Stellen parallel zu den Krystallkanten verlaufen. Auf einem beweglichen Schlitten wird die Wachstumsgeschwindigkeit der dunkeln Stellen unter verschiedenen Bedingungen gemessen. Die Resultate werden diskutiert. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A 125. 635—46. 1/11. 1929.) ASCHERMANN.

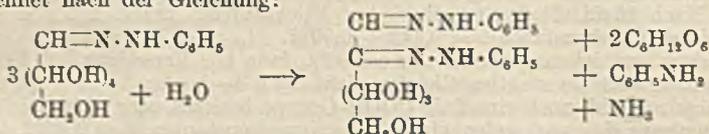
Marcel Delépine, *Einwirkung von Kaliumoxalat auf die Kaliumrhodium(III)-chloride*. (Vgl. C. 1929. II. 1004.) $\text{K}_2\text{RhCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ liefert beim Kochen mit $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1:1) schon in $\frac{1}{2}$ Stde., also rascher als das Ir-Salz (C. 1923. III. 832), das *Kaliumrhodium(III)dichlorooxalat*, $\text{K}_3\text{RhCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, dessen cis-Modifikation sich beim Abkühlen vor der trans-Modifikation ausscheidet. Das cis-Salz, $\text{K}_3\text{RhCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, stellt, je nach der Größe, braune bis gelbe Krystalle dar. Das trans-Salz, $\text{K}_3\text{RhCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, läßt sich daraus durch nochmaliges Kochen mit KCl-Lsg. nach Abscheidung der ersten Krystalle gewinnen, gelbe, glänzende Nadeln. Beide Salze geben Ndd. mit AgNO_3 u. TiNO_3 : Ag-cis-Salz große, gelborange Krystalle, Ag-trans-Salze kleine, doppelbrechende Nadeln, die sich in rosafarbene Plättchen umwandeln, Tl-cis-Salz lange, braunorange Nadeln, Tl-trans-Salz parallelepiped. deutlich rote Krystalle. — Eine gemischte Lsg. von 3 Moll. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ auf 1 Mol. $\text{K}_2\text{RhCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ oder K_3RhCl_3 in 4—5 Teilen W. ergibt nach 2-std. Kochen u. Umkrystallisieren des beim Konzentrieren ausgeschiedenen Salzes schöne Krystalle von $\text{K}_3\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, das mit KCl

ein Doppelsalz $2 K_3Rh(C_2O_4)_3 \cdot KCl \cdot 8 H_2O$ liefert. — *Silberrhodiumtrioxalat*, $Ag_3Rh(C_2O_4)_3 \cdot 3 H_2O$, bildet sich aus $K_3Rh(C_2O_4)_3$ u. $AgNO_3$, schöne orange Nadeln, K-frei nach mehrmaliger Behandlung mit h. $AgNO_3$ -Lsg. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. 485—93, Juli-Aug. 1929. Paris.) R. K. MÜLLER.

James C. Andrews, *Alkalische Zersetzung des Cystins*. Es wurde die Zers. von Cystin in alkal. Lsg., die Bldg. von Sulfid u. von Cystein untersucht. Ggw. von Pb-Acetat beschleunigt die Zers. von Cystin u. Cystein. Es wurden die Potentiale von Na-Plumbitlsgg. in überschüssiger NaOH gegen eine Pb-Elektrode gemessen u. aus den Messungen wurde die Pb^{++} -Konz. der Lsgg. berechnet. Die Racemisationsgeschwindigkeit von Cystin in Alkalilsg. ist bedeutend größer als die Zersetzungsgeschwindigkeit. Die Desaminierung wird erheblich gesteigert in Ggw. einer Pb-Menge, die zur Fällung des gesamten S als PbS ausreicht. Cu-Salze haben eine viel geringere, metall. Cu gar keine Wrkg.; Zn-, Fe- u. As-Salze waren prakt. wirkungslos. Die opt. Konfiguration des Cystins ist auf die NH_3 -Abspaltung ohne Einfluß. (Journ. biol. Chemistry 80. 191—210. 1928. Philadelphia, Inst. f. physiol. Chem. Univ.) SCHÖNFELD.

Venancio Deulofeu und Raúl J. Selva, *Der Abbau der l-Arabinose*. (Anales Asoc. quim. Argentina 17. 13—24. Jan.-Febr. 1929. — C. 1929. I. 2872.) WILLST.

C. L. Butler und Leonhard H. Cretcher, *Neue Bildungsmöglichkeiten für Glucosazon*. Glucose u. Fructose geben mit 1 Mol. Phenylhydrazin in verd. essigsaurer Lsg. auch in der Kälte Glucosazon mit Ausbenten von 62,5 bzw. 67% der Theorie berechnet auf das angewandte Phenylhydrazin. Dasselbe gilt für Glucose in alkoh. essigsaurer Lsg. (Ausbeute 63,2%). In neutraler wss. Lsg. gibt Glucose das FISCHERSche bzw. SKRAUPsche Phenylhydrazon (Ausbeuten bis 82,7%); Fructose liefert nur eine gummiartige, nicht krystallisierbare M. (Vers. ohne Lösungsm.). Beide Prodd. gehen beim Stehen in verd. Essigsäure zu 85 bzw. 80% in Glucosazon über. Die Ausbeute ist berechnet nach der Gleichung:



die eine intramolekulare Oxydred. darstellt. Glucose kann im Filtrat vom Glucosazon durch Zusatz von neuem Phenylhydrazin nachgewiesen werden. *Mannosephenylhydrazon* ist unter den Vers.-Bedingungen beständig, zers. sich aber in der Wärme unter Abscheidung harziger Massen, die nicht gereinigt werden konnten, u. Freiwerden von Mannose, die mit frischem Phenylhydrazin wieder das Phenylhydrazon gab. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 3161—65. Okt. 1929. Pittsburgh, Penns., Univ.) ERLB.

William Lloyd Evans, *Der Mechanismus der Kohlehydratoxydation*. Ausführliche Zusammenfassung der seit 1916 veröffentlichten Arbeiten des Vfs. — Nach un veröffentlichten Verss. wird die Oxydation der Maltose in alkal. Lsg. durch Alkalikonz. u. Temp. beeinflusst. Die erste Stufe der Oxydation ist nicht die völlige Hydrolyse zu 2 Moll. Glucose, da die Mengenverhältnisse der Oxydationsprodd. nicht mit denen bei der Oxydation von alkal. Glucoselsgg. übereinstimmen. (Chem. Reviews 6. 281—315. Sept. 1929. Columbus, Ohio State Univ.) OSTERTAG.

Owen Lewis Hughes und Thomas Hobson Mead, *Die Löslichkeit von Natriumthiocyanat in Wasser und in organischen Lösungsmitteln*. Nach der Methode von HARTLEY u. THOMAS (Journ. chem. Soc., London S9 [1906]. 1013) bestimmten Vff. die Löslichkeitskurven von NaCNS in W., Aceton, A. u. CH_3OH . Mit W. wurde ein Knick in der Löslichkeitskurve bei ca. 30,4° gefunden. Die Zus. des hydratisierten Salzes ergab sich als das Monohydrat, $NaCNS \cdot H_2O$. Mit Aceton wurde eine Verb. der Zus. $NaCNS \cdot C_2H_6O$ isoliert. Die Löslichkeit in Nitromethan war so gering, da die Konz. der gesätt. Lsg. etwa 0,02 M. war, daß keine Löslichkeitsmessungen im geschlossenen Rohr angestellt werden konnten. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2282—84. Okt. Oxford, Balliol Coll. and Trinity Coll.) BEHRLE.

H. Mark, *Zur Frage der Atommodelle aromatischer Körper*. Bemerkung zu der Arbeit von BERGMANN u. MARK (C. 1929. I. 2645) über die Beziehung der dortigen Anschauungen zu den von HARCKEL (vgl. C. 1929. II. 2772) geäußerten. (Journ. prakt. Chem. [2] 122. 349. Juli 1929.) BERGMANN.

Rin-nosuke Shibata, *Untersuchungen über Tri-[phenylamino]-äthylen*. I. Über die Synthese des Tri-[phenylamino]-äthylens und einiger seiner Derivate. Durch Kon-

densation von Trichloräthylen mit Anilin entsteht das schon bekannte *Tri*-[phenylamino]-äthylen, $C_{20}H_{19}N_3$, Nadeln, F. 147° (Zers.). *Dihydrochlorid*, $C_{20}H_{21}N_3Cl_2$, Schuppen, F. 167° (Zers.). *Monosulfonsäure*, $C_{20}H_{19}O_3N_3S$. *Tetrasulfonsäure*, $C_{20}H_{19}O_6N_3S_4$ + 8 H₂O. *Monooctyläther*, $C_{22}H_{21}ON_3$, F. 123°. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 282 B. Okt. 1929.) LINDENBAUM.

Rin-nosuke Shibata, *Untersuchungen über Tri*-[phenylamino]-äthylen. II. Über die Reaktion von Schwefel auf *Tri*-[phenylamino]-äthylen. (I. vgl. vorst. Ref.) Erhitzt man 5 Teile *Tri*-[phenylamino]-äthylen mit 1 Teil S 40 Min. auf 150°, so resultiert eine orangefarbige Schmelze, aus welcher durch Behandeln mit Ä., W.-Dampf, NaOH usw. folgende Substanzen isoliert wurden: 1. *Dithiooxanilid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, rote Platten, F. 134,5—135°. — 2. Verb. $C_{20}H_{19}N_3S$, wahrscheinlich *Tri*-[phenylamino]-mercaptoäthylen, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(SH) \cdot C(NH \cdot C_6H_5)_2$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CH(NH \cdot C_6H_5)_2$, gelbe Schuppen, F. 102—104°. — 3. Verb. $C_{14}H_{11}N_2$, wahrscheinlich *Di*-[phenylamino]-äthylen, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH : CH \cdot NH \cdot C_6H_5$, weiße Nadeln, F. 132,5°. — Einw. von S auf *Tri*-[tolylamino]-äthylen ergab aus dem alkal. Teil der Schmelze rote Nadeln von F. 200°, wahrscheinlich analog dem Dithiooxanilid, aus dem alkal. Teil gelbe Nadeln von F. 136—137°. — Dithiooxanilid liefert, mit $KMnO_4$ in k. Aceton oxydiert, *Thiooxanilid*, $C_{14}H_{12}ON_2S$, u. *Oxanilid*, $C_{14}H_{12}O_2N_2$. Oxydiert man dagegen mit PbO_2 , u. Eg. in sd. Bzl. (15 Min.), so entstehen *Phenylsenfö*l u. eine Verb. $C_{14}H_{10}N_2S_2$, wahrscheinlich $C_6H_5 \cdot N : C \cdot S \cdot S \cdot C : N \cdot C_6H_5$, goldgelbe

Nadeln, F. 137°. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 283 B—84 B. Okt. 1929. Sendai, Tohoku-Univ.) LINDENBAUM.

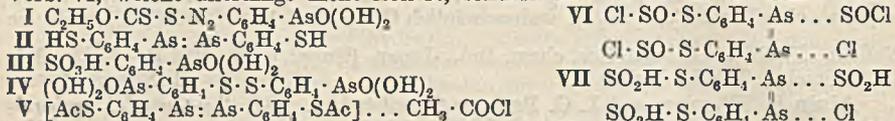
Alvin S. Wheeler und J. G. Park, *p*-Cymolstudien. XII. *2-p*-Cymol-4-semicarbazid und einige Derivate. (XI. vgl. C. 1926. I. 920.) *2-p*-Cymyl-4-semicarbazid, $CH_3 \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, kondensiert sich mit aliph. u. fettsäure. Ketonen sofort, mit rein arom. Ketonen, sowie Carvon u. Campher nach einigem Erhitzen in essigsaurer Lsg. — *Di*-*p*-cymylharnstoff, $C_{21}H_{28}ON_2$. Aus Harnstoff u. 2-Aminocymol bei 150—170°. Mkr. Nadeln aus A. F. 240°. L. in Chlf., wl. in Ä., Bzl., CCl_4 . — *p*-Cymylharnstoff, $C_{11}H_{16}ON_2$. Aus 2-Aminocymol u. $KCNO$ in essigsaurer Lsg. Krystalle aus 40%ig. A. L. in Chlf., zl. in Ä., wl. in CCl_4 . — *2-p*-Cymyl-4-semicarbazid, $C_{11}H_{17}ON_3$. Aus Cymylharnstoff u. Hydrazinhydrat in A. Mkr. Prismen aus verd. A. F. 112° L. in Bzl., Ä., Chlf. $C_{11}H_{17}ON_3$ + HCl. Mkr. Nadeln aus W. F. 166—168° (Zers.). — *Cymylsemicarbazon des Acetons*, $C_{14}H_{21}ON_3$. Nadeln aus A. F. 182° (korr.). L. in Chlf., Bzl., wl. in Ä. — *Cymylsemicarbazon des Methyläthylketons*, $C_{15}H_{23}ON_3$. Tafeln aus A. F. 182—183° (korr.). — *Cymylsemicarbazon des α,γ -Dichloracetons*, $C_{11}H_{19}ON_3Cl_2$. Prismen aus Bzl. F. 173° (korr., Zers.). — *Cymylsemicarbazon des Mesityloxyds*, $C_7H_6ON_3$. Nadeln aus A. F. 163° (korr.). — *Cymylsemicarbazon des Acetessigesters*, $C_{11}H_{25}O_3N_3$. Nadeln aus 50%ig. A. F. 133,5° (korr.). L. in Chlf., Ä., Bzl. — *Cymylsemicarbazon des Cyclohexanon*, $C_{17}H_{25}ON_3$. Nadeln aus A.-Bzl. F. 192,5° (korr.). Wl. in Ä. u. h. a. — *Cymylsemicarbazon des Camphers*, $C_{21}H_{31}ON_3$. Mkr. Nadeln aus A.-Bzl. F. 217° (korr.). — *Cymylsemicarbazon des Carbons*, $C_{21}H_{29}ON_3$. Mkr. Prismen aus 70%ig. A. F. 97° (korr.). — *Cymylsemicarbazon des Benzophenons*, $C_{24}H_{29}ON_3$. Nadeln aus A. F. 150° (korr.). — *Cymylsemicarbazon des Acetophenons*, $C_{19}H_{25}ON_3$. Nadeln aus Bzl. F. 212° (korr.). — *Cymylsemicarbazon des Benzoin*, $C_{26}H_{37}O_2N_3$. Nadeln aus A. F. 172° (korr.). (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 3079—82. Okt. 1929.) ÖST.

Alvin S. Wheeler und Charles L. Thomas, *p*-Cymolstudien. XIII. *p*-Cymylhydrazin-(2) und Derivate. (XII. vgl. vorst. Ref.) *p*-Cymylhydrazin-(2) ist bereits früher von DEMONBREUN u. KREMERS (C. 1923. III. 1356) beschrieben worden. Vff. kondensierten das Hydrazin mit Benzophenon, Salicylaldehyd u. Zimtaldehyd. Methyläthylketon, Acetophenon u. Benzaldehyd gaben keine reinen Prod.; Methylnonylketon, Benzoylacetone u. MICHLERS Keton wirkten nicht ein. Semicarbazid, Thiosemicarbazid u. *p*-Nitrobenzoylderiv. wurden leicht erhalten, Benzoylchlorid lieferte ein Cl-haltiges amorphes Prod., SOCl₂ wirkt nicht ein. CS₂ liefert eine Verb. (Krystalle, F. 177°), die auf 1 Atom S 2 Atome N enthält. — *p*-Cymylhydrazin-(2), $C_{10}H_{16}N_2$. Salzsaures 2-Aminocymol wird mit $NaNO_2$ diazotiert u. mit Na_2SO_3 reduziert. Gelbe Nadeln. F. 26,5°. Kp_{-5} 129—132°. D_{25}^{25} 0,9863. n_D^{25} = 1,5551. $C_{10}H_{16}N_2$ + HCl. Nadeln. F. 198°. $C_{10}H_{16}N_2$ + HBr. Nadeln. F. 174°. $C_{10}H_{16}N_2$ + H_2SO_4 . Braune Schuppen. F. 130°. *Pikrat*, $C_{10}H_{16}N_2$ + $C_6H_5O_2N_2$. Gelbe Nadeln. Zers. bei 124°. — *Zimtaldehyd-p*-cymylhydrazon, $C_{18}H_{25}N_2$. Gelbe Nadeln aus verd. A. F. 90°. — *Salicylaldehyd-p*-cymylhydrazon, $C_{17}H_{20}ON_2$. Gelbe Nadeln aus verd. A. F. 87°. —

Benzophenon-p-cymylhydrazon, $C_{15}H_{21}N_2$. Schwach braune Nadeln aus verd. A. F. 88°. — Unbeständige, nicht rein erhaltene Hydrazone entstanden aus *Methyläthylketon* (F. 57°), *Acetophenon* (F. 84°) u. *Benzaldehyd* (teils ölig, teils dünne Blättchen, sehr zersetzlich). — *p-Cymyl-(1)-semicarbazid-(2)*, $C_{11}H_{17}ON_3 = C_{10}H_{13} \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Cymylhydrazin u. Harnstoff. Tafeln aus verd. A. F. 171°. — *p-Cymyl-(1)-thiosemicarbazid-(2)*, $C_{11}H_{17}N_3S$. Aus Cymylhydrazin u. KCNS in Eg. Tafeln aus verd. A. F. 184°. — *p-Nitrobenzoyl-p-cymylhydrazin-(2)*, $C_{13}H_{19}O_3N_3 = C_{10}H_{13} \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aus Cymylhydrazin u. p-Nitrobenzoylchlorid in Bzl. Gelbe Nadeln aus verd. A. F. 177°. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 3135—39. Okt. 1929. Chapel Hill [North Carolina], Univ. of North Carolina.)

OSTERTAG.

S. Krishna und Radha Krishna, *Synthese des 4,4'-Dimercaptoarsenobenzols*. Die Synthese dieser Verb. (II) gelang durch Diazotieren der Arsanilsäure, Kuppeln mit Äthylxanthogenat zu I u. Hydrolyse von I, wobei ohne weiteres II entstand. II wird durch Erhitzen mit HJ u. P oder mit HJ allein auf 120—130° zu Thiophenol reduziert u. durch oxydierende Agenzien in III u. IV übergeführt (diese Verbb. vgl. HEWITT, KING u. MURCH, C. 1926. II. 1269), wodurch die Konst. gesichert sein dürfte. II bildet wie Arsenobenzol selbst zahlreiche Additionsprodd. vom Typus II...A u. II...2A. Z. B. liefert es mit $CH_3 \cdot COCl$ nach Acetylierung der SH-Gruppen Verb. V, mit $SOCl_2$ Verb. VI, welche allerdings nicht isoliert, sondern mit W. in VII überführt wurde.



Versuche. *4,4'-Dimercaptoarsenobenzol*, $C_{12}H_{10}S_2As_2$ (II). Arsanilsäure in verd. HCl bei nicht über 5° diazotieren, langsam in alkal. K-Äthylxanthogenatlg. bei 55 bis 60° eintragen, verdampfen, Rückstand in W. lösen, mit HCl fällen, Nd. mehrfach aus alkal. Lsg. umfällen. Mkr. Prismen aus Pyridin, Zers. oberhalb 280°, meist unl. *Dinatriumsalz*, $C_{12}H_8S_2As_2Na_2$, gelbe Platten aus A., sl. in W. — *Diazobenzoläthylxanthogenat-p-arsinsaures Kalium*, $C_9H_9O_3N_2S_2AsK_2$ (nach I). Wie vorst., aber Diazolsg. in der Kälte in die Xanthogenatlg. eintragen. Gelb, kristallin. — *4,4'-Di-[acetylmercapto]-arsenobenzol-Acetylchlorid*, $C_{18}H_{17}O_3ClS_2As_2$ (V). II in $CH_3 \cdot COCl$ eintragen, $\frac{1}{2}$ Stde. erwärmen, in Eiswasser gießen. Mkr. Prismen aus Pyridin ohne F. — *Verb. C₁₂H₁₁O₆ClS₅As₂* (VII). Ebenso mit $SOCl_2$. Nadelchen aus alkoh. Pyridin ohne F., an der Luft Zers., *Trinatriumsalz*, $C_{12}H_8O_6ClS_5As_2Na_3$, aus A. mikrokrystallin. — *Verb. C₁₂H₁₀S₂As₂...Cl·CO₂C₂H₅*. Komponenten in A. mit HCl sättigen, Filtrat in Eiswasser gießen. Aus A. mikrokrystallin., ohne F. — *Verb. C₁₂H₁₀S₂As₂...2C₆H₅O₇N₃*. II mit Pikrinsäure in A. kurz erwärmen, stehen lassen, Filtrat mit Säure fällen, Nd. mit A. auskochen. Aus Pyridin hellbraun, mikrokrystallin., ohne F. — *Verb. C₁₂H₁₀S₂As₂...2HClO₄*. Komponenten in NaOH erwärmen, nach Erkalten mit Säure fällen, Nd. mehrfach aus alkal. Lsg. umfällen. Mikrokrystallin., unl., ohne F. — *Verb. C₁₂H₁₀S₂As₂...2CH₃J*. Alkal. Lsg. von II bei 40° mit CH_3J versetzen, erwärmen, mit HCl fällen. Mkr. gelbe Nadeln aus A. ohne F. — *Verb. [CH₃S·C₆H₄·As : As·C₆H₄·SCH₃]...2(CH₃)₂SO₄*. Wie vorst. Nadeln aus A. ohne F. — *Verb. C₁₂H₁₀S₂As₂...2HCl*. Mehrere Stdn. mit konz. HCl erwärmen, mit W. verd. Weißer Nd. — *Verb. C₁₂H₁₀S₂As₂...2H₂SO₄*. In konz. H_2SO_4 eintragen, 2 Stdn. auf 50° erwärmen, auf Eis gießen. Krystallin., ohne F. — *p-Sulfophenylarsinsäure*, $C_6H_4O_3SAs$ (III). II in A. mit Cl sättigen, Filtrat mit Kohle kochen, verdampfen. Aus absol. A. mikrokrystallin., sl. in W. — *Diphenyldisulfid-4,4'-diarsinsäure*, $C_{12}H_{12}O_6S_2As_2$ (IV). II mit 30%ig. HNO_3 erhitzen, in W. gießen, Nd. mit organ. Solvenzien behandeln, unl. Teil aus alkal. Lsg. umfällen. Nadeln aus verd. HNO_3 . Der I. Teil ist III, dessen Rest sich in der HNO_3 -Mutterlauge befindet. — *p-Mercaptophenylarsinsäure*, $C_6H_4O_3SAs$. II in alkal. Lsg. mit H_2O_2 4 Stdn. erhitzen, mit Säure fällen, mehrfach umfällen. Gelb, mikrokrystallin., Zers. oberhalb 250°. (Journ. Indian. chem. Soc. 6. 665—72. 31/8. 1929. Lahore, Univ., u. Dehra Dun, Forest Res. Inst.)

LINDENBAUM.

A. Leulier und Y. Dreyfuss, *Über die Bromierung einiger Phenylarsinsäuren*. Zur Bromierung von *1,4-Aminophenylarsinsäure* vgl. C. 1929. II. 727. Aus m-Nitro-p-oxyphenylarsinsäure wurde ein *Monobromderiv.* $C_6H_4O_6NBrAs$ erhalten durch Suspendieren von 2,6 g Säure in 10 ccm W., Zusatz von 2 ccm 48%ig. HBr, dann 2 ccm Perhydrol, 24 Stdn. stehen lassen, Umkrystallisieren aus sd. W. Die Verb. zers. sich bei 280° ohne zu schm., bei raschem Erhitzen explodiert sie. Auch ein *Monobromderiv.*

der *m*-Nitro-*p*-aminophenylarsinsäure wurde dargestellt. (Journ. Pharmac. Chim. [3] 10. 258—63. 16/9. 1929. Lyon, Faculté de Méd. et de Pharm.) HERTER.

William Riddell und Stewart Basterfield, *Arylantimonverbindungen*. Durch Einführung der Stibinsäuregruppe in arom. Diamine versuchten Vf. Distibinsäuren u. Monostibinsäuren herzustellen, die eine Aminogruppe enthielten u. in Acylderiv. oder durch Diazotieren u. Kuppeln mit Aminen u. Phenolen in Sb-haltige Azofarbstoffe übergeführt werden konnten. Zur Synthese benutzten Vf. die von DUNNING u. REID (C. 1928. I. 505) angegebene Methode. Während die Darst. der Distibinsäuren auf Schwierigkeiten stieß, ließen sich die Monostibinsäuren verhältnismäßig leicht synthetisieren. Die Ausbeuten waren in beiden Fällen sehr niedrig, u. es wurden stets größere Mengen unl. Nebenprodd. gebildet. Die Stibinoverbb. ließen sich durch Red. der Stibinsäuren mit Na-Hydrosulfit in alkal. Lsg. bei 40—50° gewinnen. Zur Herst. der Azostibinsäuren wurden die Aminostibinsäuren diazotiert u. mit einem Amin oder Phenol gekuppelt. Die einfacheren Stibinsäuren wurden durch Lösen in Alkali u. Ausfällen mit Säure, die Azostibinsäuren über die Säurechloride gereinigt.

Versuche. *p*-Carboxymethylenphenylstibinsäure, $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SbO}(\text{OH})_2$. Durch Diazotieren von *p*-Aminophenyllessigsäure u. Behandeln mit SbCl_3 in NaOH bei 90°. Blasses rötlichgelbes Pulver. — *p*-Carbäthoxyphenylstibinsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SbO}(\text{OH})_2$. Aus *p*-Aminobenzoesäureäthylester. Rötlichbraun. — *p*-Carbäthoxyaminophenylstibinsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OOC}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SbO}(\text{OH})_2$. Aus *N*-Carbäthoxy-*p*-phenylen-diamin. Rötlichgelbes Pulver. — *Acetophenon-p*-stibinsäure (4-Acetylphenylstibinsäure), $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Sb}$. Aus *p*-Aminoacetophenon. Tiefrotes Pulver. — α -Naphthylstibinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{Sb}$. Aus α -Naphthylamin. — 4-Aminobiphenyl-4'-stibinsäure, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SbO}(\text{OH})_2$. Aus Benzidin. Rötlich gelbes Pulver. — 4-Carbäthoxyaminobiphenyl-4'-stibinsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OOC}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SbO}(\text{OH})_2$. Aus *N*-Carbäthoxybenzidin. Blaß rötlichgelbes Pulver. — 4-Aminodiphenylmethan-4'-stibinsäure, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SbO}(\text{OH})_2$. Aus 4,4'-Diaminodiphenylmethan. Rötlichgelbes Pulver. — 1-Methoxy-3-nitrophenyl-4-stibinsäure, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6\text{NSb}$. Aus 3-Nitro-4-aminoanisol. — 1-Methoxy-4-acetylaminophenyl-3-stibinsäure, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5\text{NSb}$. Aus 3-Amino-4-acetylaminanisol. — 1-Methoxy-3-acetylaminophenyl-4-stibinsäure, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5\text{NSb}$. Durch Red. der 3-Nitroverb. u. Acetylieren. — 1,4-Phenyldistibinsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{Sb}_2$. Aus *p*-Phenyldiamin. — 4,4'-Diphenylmethandistibinsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Sb}_2$. Aus 4,4'-Diaminodiphenylmethan. Unrein. — 4-Oxyazobenzol-4'-stibinsäure, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SbO}(\text{OH})_2$. Aus Stibanilsäure (*p*-Aminophenylstibinsäure) durch Diazotieren u. Kuppeln mit Phenol. In Alkali rotbraun, beim Ansäuern dunkelbraun. — α -Oxy-naphthylazophenyl-4-stibinsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Sb}$. Analog vorigem mit α -Naphthol. Dunkelrote Farbe. Mit β -Naphthol das β -Naphthylisomere. — 1-Amino-4-sulfonaphthylazophenylstibinsäure, $(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})\cdot\text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SbO}(\text{OH})_2$. Analog mit Naphthionsäure. Purpurrot. — 4-Oxyphenylazo-4'-methoxyphenyl-3'-stibinsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2\text{Sb}$. Aus 1-Methoxy-4-acetylaminophenyl-3-stibinsäure durch Hydrolyse, Diazotieren u. Kuppeln mit Phenol. — Azobenzol-*p*-stibinsäure (?), $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Sb}$. Durch Diazotieren von *p*-Aminoazobenzol u. Behandeln mit SbCl_3 . In Alkali tiefrote Lsg. — 4,4'-Diaminobenzol, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Sb}:\text{Sb}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$. Aus 4-Nitrophenylstibinsäure mit Na-Hydrosulfit. — α -Stibino-naphthalin, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Sb}:\text{Sb}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$. Durch Red. von α -Naphthylstibinsäure. Braune amorphe M. — 4,4'-Dicarboxymethylenstibinobenzol, $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Sb}:\text{Sb}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$. Aus Carboxymethylenphenylstibinsäure. Unrein als rotbraunes Pulver. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 23. Sect. III. 45—52. Jan. 1929.) POETSCH.

Henry Gilman und Jack D. Robinson, *Die Darstellung von Triphenylbleichlorid und Diphenylbleichlorid*. Triphenylbleichlorid. Man leitet HCl solange in eine schwach sd. Lsg. von 20,2 g Tetraphenylblei in 300 cem Chlf., bis nach ca. 15 Min. glänzende Tafeln von Diphenylbleichlorid auftreten. Man stellt den HCl-Strom ab, kocht zur Vollendung der Rk., filtriert, dest. das Chlf. ab u. extrahiert den Rückstand 2-mal mit 200 cem h. A.; der alkoh. Extrakt enthält reines Triphenylbleichlorid. Ausbeute 75%. Bei Anwendung von unreinem $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ oder sehr raschem Einleiten von HCl treten flockige Ndd. auf, die man nicht abzufiltrieren braucht; sie lassen sich von Diphenylbleichlorid leicht unterscheiden. — Diphenylbleichlorid. Man leitet überschüssige HCl in eine auf 50° erwärmte Lsg. von 51,5 g Tetraphenylblei in 500 cem Bzl. Das Ende der Rk. ist schwer zu erkennen; am besten filtriert man das Diphenylbleichlorid aus der h. Lsg. ab u. leitet in das Filtrat erneut HCl ein; tritt kein Nd. mehr auf, so ist die Rk. beendet. Ausbeute 98,5%. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 3112—14. Okt. 1929. Ames [Iowa], Iowa State Coll.) OSTERTAG.

Harry H. Reynolds, Lucius A. Bigelow und Charles A. Kraus, *Die Konstitution des Triphenylsilicans und seine Reaktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak*. Vff. versuchten, Verb. R_3SiNa durch Umsetzung von R_3SiH mit Na in fl. NH_3 darzustellen. Während Triphenylstannan glatt mit Na in fl. NH_3 reagiert, zeitigte die Umsetzung von Triphenylsilican unerwartete Resultate. An Stelle der Na -Verb. $(C_6H_5)_3SiNa$ entsteht ein bei 175° schm. Prod., das sich als Bistriphenylsiliciumimin, $[(C_6H_5)_3Si]_2NH$, erwies. — *Triphenylsilican*, $C_{18}H_{18}Si$ (I). Aus C_6H_5MgBr u. $SiHCl_3$. Tafeln aus A. F. 36—37°. Das Präparat von KIPPING u. MURRAY (C. 1929. II. 295) ist wohl unrein gewesen. Was in dem Triphenylsilican (F. 200—203°) von LADENBURG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 40 [1907]. 2278) vorgelegen hat, ist unbekannt. — Durch Einw. von Br in CCl_4 auf I entsteht *Triphenylsiliciumbromid*, das durch $NaOH$ zu *Triphenylsilicium* (F. 148—151°) hydrolysiert wird. — *Bistriphenylsiliciumimin*, $C_{36}H_{36}NSi_2$. Aus I u. 1 Mol. Na in fl. NH_3 . Nadeln aus A. F. 175°. Hydrolyse mit 6-n. HCl liefert *Triphenylsilicium* (F. 151—152° aus PAe.). (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 3067—72. Okt. 1929. Providence [Rhode Island], BROWN Univ.) OSTERTAG.

Gilbert T. Morgan und Henry Burgess, *Umsetzungen zwischen basischem Tellurchlorid und den Kresolen*. Das bas. Tellurchlorid (I), dessen genaue chem. Konst. nicht feststeht, wurde erhalten durch Oxydation von Te mit HNO_3 (D. 1,42) zum Oxy-nitrat u. mehrmaliges Abdampfen mit konz. HCl . Die Stellung des Te im Benzolkern bei den mit den Kresolen erhaltenen Prodd. ist nicht bewiesen, sondern nur in Analogie zu den entsprechenden Se-Verb. (C. 1929. I. 873) sehr wahrscheinlich. Zur Rk. wurde ein Überschuß der Kresole (2—4 Mol) zu I gefügt, das im dreifachen Gewicht Ä. suspendiert war, u. nach Abdampfen des Lösungsm. bei 120 — 130° für o- u. m-Kresol u. bei 110 — 120° für p-Kresol gehalten. — Mit p-Kresol entstanden 3 Prodd., die aus dem Gemisch durch aufeinanderfolgende Behandlung mit trockenem a) Bzl., b) Chlf. u. c) A. extrahiert wurden. Aus dem k. filtrierten Bzl.-Extrakt schied sich ein kristallines grünes Pulver ab, Zers. bei 229 — 230° , unl. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm., das durch Ausziehen von Verunreinigungen mit h. Bzl. gereinigt wurde u. nach den Analysen als *Tris-[2-oxy-5-methylphenyl]-tellur-Telluroxychlorid*, $[(HO \cdot C_7H_7)_3Te]TeOCl_2$ (II), anzusehen ist. — Beim Extrahieren der unter 20 mm dest. Bzl.-Mutterlaugen mit Chlf., Vereinigen dieses Extrakts mit dem ursprünglichen Chlf.-Extrakt b) u. Konzentrieren schied sich ab *Bis-[2-oxy-5-methylphenyl]-telluridichlorid*, $C_{14}H_{14}O_2Cl_2Te = [HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]_2TeCl_2$, Krystalle aus Chlf., Zers. bei 213 — 214° , eine nichtpolare Verb., l. in Chlf., A. u. Aceton. Beim Fällen des ursprünglichen A.-Extrakts c) oder des alkoh. Extrakts von II mit W. fällt aus *Tris-[2-oxy-5-methylphenyl]-telluroniumchlorid*, $C_{21}H_{21}O_3ClTe, 2H_2O = (HO \cdot C_7H_7)_3TeCl, 2H_2O$. Krystalle aus h. A., F. ca. 244 — 245° (Zers.), eine polare Verb., ll. in wss. A., fast unl. in Bzl., Chlf. oder CCl_4 . — Das Rohprod. aus o-Kresol u. I wurde nacheinander mit a) PAe., b) trockenem Bzl. u. c) trockenem Chlf. extrahiert. Der Rückstand lieferte bei Extraktion mit Chlf. + 5% A. im Soxhletapp. olivgrüne Krystalle des *4-Oxy-3-methylphenyltellurtrichlorids*, $C_7H_7OCl_3Te = HO \cdot C_7H_7TeCl_3$. Wird durch W. oder feuchten A. zers., unl. in Bzl., CCl_4 u. trockenem Chlf. Der Chlf.-Extrakt c) ergab nach Konz. *Bis-[o-oxy-tolyl]-telluridichlorid* A, $C_{14}H_{14}O_2Cl_2Te$, Krystalle aus Chlf., Zers. bei 197 — 198° . Der Bzl.-Extrakt b) lieferte beim Abkühlen Krystalle des Dichlorids A, während die Mutterlauge auf Zufügen von PAe. das Isomere ergab, *Bis-[o-oxy-tolyl]-telluridichlorid* B, $C_{14}H_{14}O_2Cl_2Te$, Krystalle aus Bzl., Zers. bei 177 — 178° , wl. in CCl_4 ; in Bzl. oder Chlf. aber 10mal löslicher als das Isomere A. Eines der beiden Dichloride hat wahrscheinlich die Konst. III. — Die Kondensation von I mit m-Kresol führte zu *Bis-[4-oxy-2-methylphenyl]-telluridichlorid*, $C_{14}H_{14}O_2Cl_2Te$ (IV), das nach Extraktion des Rohprod. mit CCl_4 als Rückstand verblieben war. Primelgelbe Krystalle aus absol. A., wl. in Aceton, fast unl. in Bzl., Chlf. oder Essigester. Lieferte beim Kochen mit wss. A. oder beim Ansäuern seiner Lsg. in h. wss. Na_2CO_3 *Tris-[4-oxy-2-methylphenyl]-telluroniumchlorid*, $C_{21}H_{21}O_3ClTe, 2H_2O$, Krystalle aus A.-Petroleum, F. 184 — 185° , eine polare Verb., wl. in h. W. oder nichthydrolysierenden Lösungsm., ll. in Alkoholen. Beim Lösen in w. Soda- oder $NaOH$ -Lsg. entsteht das Na-Deriv. des *Tris-[4-oxy-2-methylphenyl]-telluroniumhydroxyds*, $C_{21}H_{19}O_4Na_3Te = (NaO \cdot C_7H_7)_3Te \cdot OH$, Krystalle, F. 137 — 138° , wl. in W. zu einer alkal. Lsg. — Erhitzen der äth. Lsg. von m-Kresol mit $TeCl_4$ auf dem Wasserbad (2 Stdn.) u. Red. des entstandenen Prod. mit einer eiskalten Lsg. von 79% ig. K-Metabisulfit führte in sehr geringer Ausbeute zu *Bis-[4-oxy-2-methylphenyl]-tellurid*,



$C_{14}H_{11}O_2Te$, das auch durch Red. von IV mit wss. Alkalimetabisulfit entstand. Nadeln durch Fällen der Chlf.-Lsg. mit Pae., F. 143—144°, wl. in h. W. oder CCl_4 , ll. in Chlf., Bzl., A. oder Aceton. Bei Zufügen von Mineralsäuren zu der alkal. Lsg. entsteht eine rasch wieder verschwindende Purpurfärbung. (Journ. Chem. Soc., London 1929. 2214—19. Okt. Teddington, Middlesex, Chem. Res. Lab.)

BERLE.

Ralph H. Bullard, *Eine Reihenanzordnung organischer Gruppen. I. Bestimmung aus der Halogenierung gemischter Stannane*. Aus Literaturangaben u. aus der Tatsache, daß bei der Einw. von Brom auf Triphenylbenzylstannan Phenyl eher eliminiert wird als Benzyl, ergibt sich für die Leichtigkeit der Entfernung von Zinn durch Halogen die Reihenfolge: Phenyl, Benzyl, Methyl, Äthyl, Propyl. — *Triphenylbenzylstannan*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Sn(C_6H_5)_3$. Man löst Triphenylstannyljodid in fl. NH_3 , führt es in das Na-Salz über u. setzt mit Benzylchlorid um. Krystalle aus Pae. F. 90—91°. Durch Einw. von 4 Atomen Br in CCl_4 auf die Lsg. in Bzl. entsteht *Phenylbenzylstannylidibromid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SnBr_2 \cdot C_6H_5$, Prismen aus Pae., F. 74—75°. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 3065—67. Okt. 1929. Geneva [New York], HOBART Coll.)

OSTERTAG.

Fritz Feigl und Alfred Bondi, *Über die Reaktionsfähigkeit von Jod in organischen Lösungsmitteln*. II. (I. vgl. C. 1928. II. 1922.) Bzgl. der verschiedenen Reaktionsfähigkeiten organ. J-Lsgg. zeigen Vff., daß nicht Unterschiede in den physikal. Eigg. der Lösungsm. u. in den Löslichkeitsverhältnissen der reagierenden u. gebildeten Prodd. für das Ausmaß der Umsetzung maßgebend sind, sondern nur die koordinative Bindung des J. Denn gegenüber Ag-Saccharin wenig wirksame J-Lsgg. können durch Zusatz kleiner Mengen bestimmter Substanzen in äußerst akt. Lsgg. verwandelt werden. Diese Aktivierung geht konform mit einer Umfärbung der violetten in braune Lsgg. Wirksam sind: *Benzyl-, Äthyl- u. Methylsulfid; Benzylphenylsulfid; [Triphenylmethyl]-phenylsulfid; Tetra-[methylmercapto]-äthylen*, $(CH_3S)_2C:C(SCH_3)_2$; *Perthiooxalsäuredimethylester*, $[-CS_2SCH_3]_2$; *Pyridin u. Chinolin; Michlers Keton; N-Phenylbenzaldoxim*. Wenig wirksam sind: *Benzyläther u. Phenylsulfid*. Diesen Verb. gemeinsam ist die Fähigkeit, J-Additionsprodd. zu bilden. Mehrere derselben sind bekannt; Vff. haben einige neue dargestellt. Die Verb. können als Katalysatoren aufgefaßt werden, zumal sie bei der AgJ-Bldg. aus Ag-Saccharin unverändert bleiben. Es liegt offenbar eine Katalyse vor, bei welcher der Katalysator als Koordinationszentrum für einen Rk.-Teilnehmer, hier J, dient. Als Koordinationszentren fungieren S-, N- oder O-Atome. Aber nicht nur von der Ggw. eines dieser Atome, sondern auch von den gesamten Affinitätsverhältnissen im Mol. hängt die Wirksamkeit eines Aktivators ab. Folgendes hat sich ergeben: *Methyl-, Äthyl- u. besonders Benzylsulfid* sind sehr akt. Z. B. bewirkt ein Zusatz des letzteren zu einer CS_2 -J-Lsg. quantitative Bldg. von AgJ aus Ag-Saccharin, während ohne Zusatz nur ca. 10% umgesetzt werden. Durch den gleichen Zusatz wird die Reaktionsfähigkeit der an sich schon wirksamen J-Lsgg. in Ä., Teluol, Chlf. u. Acetylendichlorid erheblich gesteigert. Da Methyl- u. Äthylsulfid das Benzylsulfid nicht übertreffen, ist anzunehmen, daß die durch CH_2 vom S entfernten Phenyle die Koordinationsfähigkeit des S nicht beeinflussen. — *Phenylsulfid* ist dagegen sehr wenig wirksam, bildet auch kein faßbares J-Additionsprod., offenbar weil die Phenyle die Restaffinitäten des S für sich beanspruchen. Dasselbe gilt für das von HINSBERG (C. 1929. I. 994) beschriebene *Isophenylsulfid*. *Benzylphenylsulfid* nimmt, wie zu erwarten, eine Mittelstellung zwischen Benzyl- u. Phenylsulfid ein. Etwas aktiver ist *[Triphenylmethyl]-phenylsulfid*. — Ganz unwirksam ist *Thiophen*. Überraschend ist die völlige Unfähigkeit von *Benzyl- u. Phenylsulfid*, welche auch keine faßbaren J-Additionsprodd. bilden. — Recht wirksame Katalysatoren sind die von FETRENHEUER u. Mitarbeitern (C. 1928. I. 324) beschriebenen Verb.: *Tetra-[methylmercapto]-äthylen* u. die beiden isomeren *Perthiooxalsäuredimethylester*. — Viel weniger akt. als die S-Verb. sind die entsprechenden O-Isologen. Zwar bildet die braune J-Lsg. in *Äthyläther* erhebliche Mengen von AgJ aus Ag-Saccharin, aber ein Zusatz von wenig Ä. zur CS_2 -J-Lsg. macht diese nicht reaktionsfähiger. *Benzyläther* aktiviert viel weniger als Benzylsulfid, u. *Phenyläther* ist ganz unwirksam. Die Wrkg. des *Phenetol* ließ sich nicht feststellen, weil es, wie auch andere Phenolderiv., z. B. Anisol u. Salicylsäureester, durch das bei der Umsetzung intermediär gebildete N-Jodsaccharin jodiert wird. — Auch einige Ketone wurden untersucht. *Aceton*, welches J mit brauner Farbe löst, ist wegen leichter Jodierbarkeit unverwendbar. *Acetophenon, Benzophenon, Triketohydrinden* (Ninhydrin) u. *Dimethylpyron* sind wirkungslos. — Von heterocycl. N-Verb. erwiesen sich *Pyridin u. Chinolin* als wirksam. Jedoch ist ihr Aktivierungsvermögen mit dem der anderen Verb. nicht ohne weiteres vergleichbar,

weil sie kleine Mengen Ag-Saccharin lösen, die Rk. daher nicht im völlig heterogenen System erfolgt. — Michlers Keton ist — im Gegensatz zum Benzophenon — recht wirksam. Vff. nehmen daher an, daß hier die N-Atome als Koordinationsstellen fungieren. Ebenfalls akt. ist *N-Phenylbenzaldoxim*; ob mittels des N oder O, bleibt dahingestellt. Unwirksam ist *Azobenzol*. — Die mitgeteilten Ergebnisse sprechen dafür, daß die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des J auf seiner koordinativen Bindung beruht. Durch Blindvers. haben sich Vff. davon überzeugt, daß Nebenrkk., durch welche AgJ aus Ag-Saccharin gebildet werden könnte, ausgeschlossen werden dürfen. Die Richtigkeit des früher (I. Mitt.) angenommenen Rk.-Verlaufs konnte durch Isolierung einer Substanz wahrscheinlich gemacht werden, in welcher wohl noch nicht ganz reines *N-Jodsaccharin* vorliegt. Es gibt — wie *N-Jodphthalimid* u. *N-Jodsuccinimid* — sein J sehr leicht ab u. kann daher in Ggw. von KJ mit As_2O_3 wie elementares J titriert werden. Mit Ag-Saccharin setzt es sich jedoch nicht um. — *Ag-Phthalimid* u. *Ag-Succinimid* verhalten sich gegen J-Lsgg. ganz ähnlich wie Ag-Saccharin.

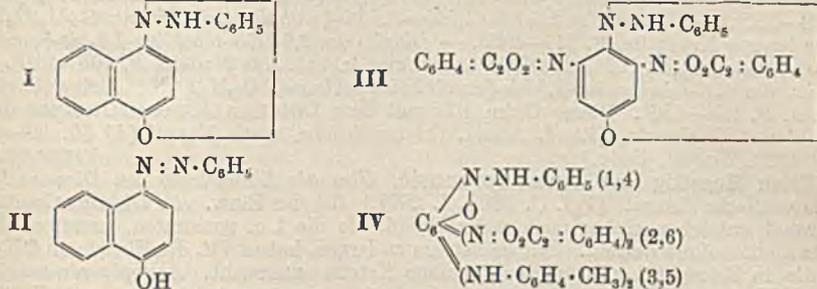
Versuche. In einem Kölbchen von ca. 100 ccm wird das J in möglichst wenig des betreffenden Solvens gel., der Aktivator u. dann das Ag-Saccharin zugegeben, bis zur Marke (30 ccm) aufgefüllt u. auf der Maschine geschüttelt. Sodann wird 0,1-n. As_2O_3 zufließen gelassen, der Inhalt mit KJ-Lsg. herausgespült, noch As_2O_3 zugefügt, bis zum Verschwinden der J-Farbe geschüttelt u. mit 0,1-n. J-Lsg. (Stärke) zurücktitriert. — Die zahlreichen Einzelvers. vgl. Original. — Folgende J-Additionsprodd. wurden dargestellt: *Benzylsulfididiodid*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2S, J_2$. Komponenten in Eg. 15 Min. auf 120° erhitzen oder in Chlf. 24 Stdn. bei -30° stehen lassen. Krystalle, F. 63°. — *Benzylsulfidtetraiodid*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2S, J_4$. Durch 2-std. Erhitzen. Beide Verb. sind in CS_2 mit brauner Farbe wl. u. reagieren sofort mit Ag-Saccharin unter Farbumschlag nach violett. — [*Triphenylmethylphenylsulfidtetraiodid*, $(C_6H_5)_3C \cdot S \cdot C_6H_5, J_4$. Darst. in CS_2 . Dunkelbraune Krystalle. — *N-Jodsaccharin*. In äth. J-Lsg. Ag-Saccharin eingetragen, 1 Stde. unter Feuchtigkeitsabschluß gekocht, Filtrat im Vakuum verdampft, noch J-haltiger Rückstand mit CS_2 unter Feuchtigkeitsabschluß J-frei gewaschen. Weißes Pulver, unl. in CS_2 , Pae., ll. in A., Ä., weniger in Bzl., sehr zersetzlich unter J-Abspaltung, besonders leicht durch organ. S-Verb., nicht dagegen durch N- oder O-Verb. Die Verb. kann, wie schon oben bemerkt, jodierend wirken. (Monatsh. Chem. 53/54. 508—49. Okt. 1929. Wien, Univ.) LINDENBAUM.

Herbert Henry Hodgson und Joseph Nixon, *Die direkte Dibromierung von m-Bromphenol*. Die Konst. des von KOHN u. STRASZMANN (C. 1925. II. 2566) aus m-Bromphenol u. Br in Eg. erhaltenen Tribromphenols, für das sie zwischen der Auffassung als 3,4,6- oder 2,3,4-Tribromphenol nicht entschieden, wird folgendermaßen als 3,4,6-Tribromphenol erwiesen: 3-Brom-2-nitrophenol liefert mit Br in Eg. 3,4,6-Tribrom-2-nitrophenol, $C_6H_2O_2NBr_3$, Nadeln aus Pae., F. 109°. Behandlung mit Methylsulfat in verd. NaOH ergab 3,4,6-Tribrom-2-nitroanisol, $C_6H_3O_2NBr_3$, Nadeln aus A., F. 105°, das sich durch Mischschmelzpunkt als ident. erwies mit dem 1-Methoxy-3,4,6-tribrom-2-nitrobenzol oder 1-Methoxy-2,3,4-tribrom-6-nitrobenzol von KOHN u. STRASZMANN (l. c.). (Journ. Chem. Soc., London 1929. 2424. Okt. Huddersfield, Techn. Coll.) BEHRE.

Mario Covello, *Substituierte Anilinochinone*. Vff. gibt einen geschichtlichen Überblick über die Darst. von Anilinochinonen, die Auffassung ihrer Konst. u. des Rk.-Mechanismus, durch den sie sich bilden. — Er selbst untersucht die Einw. von Aminem. u. zwar von Anilin, *p-Toluidin* u. *p-Anisidin*, auf substituierte Chinone. Als Lösungsm. wird vorzugsweise A. benutzt. Aus 1 Mol. Chinon u. 2 Moll. Amin bilden sich beim Erhitzen auf dem W.-Bade unter Rückfluß, wenn auch nicht quantitativ, die Anilinochinone. Sie krystallisieren beim Abkühlen aus, sind aber erst nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmm. in Ggw. von Tierkohle rein zu erhalten. — 2,6-Bis-(succinimido)-3,5-dianilinochinon, $C_{26}H_{20}O_6N_4$, durch Einw. von Anilin auf 2,6-Bis-(succinimido)-chinon in A. Kleine glänzende Nadeln, zers. ohne zu schmelzen bei ungefähr 300°. — 2,6-Bis-(phthalimido)-3,5-dianilinochinon, $C_{34}H_{20}O_6N_4$, aus 2,6-Bis-(phthalimido)-chinon u. Anilin in wss. Lsg. Dunkelrote Krystalle, F. 295 bis 296°. — 2,6-Bis-(succinimido)-3,5-di-*p-toluidinochinon*, $C_{28}H_{24}O_6N_4$, intensiv rote Krystalle, aus Bzl. u. A., F. 204—205°. — 2,6-Bis-(succinimido)-3,5-di-*p-anisidinochinon*, $C_{28}H_{24}O_6N_4$, aus A. u. Bzl. kastanienbraune Krystalle, F. 240°. Löst sich in konz. Schwefelsäure vollständig mit intensiv himmelblauer Farbe, die beim Verdünnen rötlich wird. — 2,6-Bis-(phthalimido)-3,5-di-*p-toluidinochinon*, $C_{36}H_{24}O_6N_4$, große rote Krystallwarzen, die aus sehr kleinen, schwach glänzenden Blättchen zu-

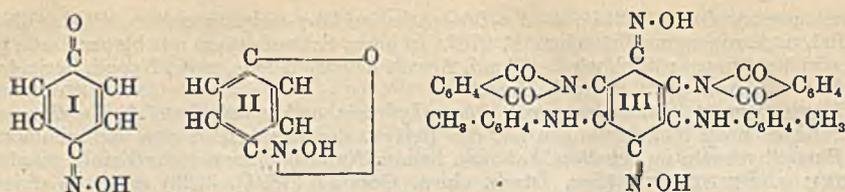
sammengesetzt sind. F. 264°. — 2,6-Bis-(*phthalimido*)-*p*-anisidinochinon, $C_{36}H_{22}O_8N_4$, aus Bzl. u. A. rotbraune Blättchen, F. 278°. In konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe l., die beim Verdünnen rötlich wird. (Rend. Accad. Scienze fisiche, mat., Napoli. Serie 4a. 35. 158—63. Aug. 1929. Neapel, Univ.) FIEDLER.

Mario Covello, *Einwirkung von Phenylhydrazin auf substituierte Anilinochinone*. Während es noch nicht gelungen ist, die Deriv. des unsubstituierten Benzochinons mit Phenylhydrazin zu erhalten, hat man beim α -Naphthochinon mehr Erfolg gehabt. ZINCKE u. BINDEWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17 [1884]. 3026) erhielten durch Einw. einer konz. wss. Hydrazinhydrochloridslg. auf α -Naphthochinon ein Hydrazinderiv., das sie als ident. mit 4-Benzolazo- α -naphthol erkannten. Da die für beide Verb. angenommenen Formeln (I u. II) nur Symbole für zwei tautomere Verb. sind, so nahmen



beide Autoren an, daß 4-Benzolazo- α -naphthol als Azoverb., Benzolazo- β -naphthol jedoch, nach seinem chem. Verh. als eine Hydrazinverb. anzusehen ist. — PRUTTI hat dann (Annali Chim. e Farmacol. [4^a] 5 [1887]. 82) ein Phenylhydrazinderiv. des 2,6-Bis-[*phthalimido*]-chinons hergestellt, dem er die Formel III zuerteilte. (Die von ihm erhaltenen Resultate sind nicht in die Literatur übergegangen.) — Vf. stellt jetzt nach der Methode von PRUTTI (l. c.), die die einzige ist, nach der Phenylhydrazinderiv. von Chinonen gut erhalten werden können, folgende Verb. her: *Phenylhydrazinderiv. des 3,5-Di-p-toluidino-2,6-bis-[phthalimido]-chinons*, $C_{42}H_{30}O_5N_6$ (IV), durch Zufügen der berechneten Menge Phenylhydrazin, in möglichst wenig A. gel., zu dem fein gepulverten Chinon. Nach beendeter Rk. wird die Lsg. auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit Ä. gewaschen u. aus A. u. aus Eg. umkrystallisiert. Winzige granatrote Nadeln, Zers. ohne zu schmelzen bei ca. 275°. Gibt mit $AgNO_3$ einen braunen Nd., mit konz. H_2SO_4 eine gelbrote Färbung u. mit konz. HNO_3 eine lebhaft rote Färbung. — *Phenylhydrazinderiv. des 3,5-Dianisidino-2,6-bis-[phthalimido]-chinons*, $C_{42}H_{30}O_5N_6$, analog der vorigen Verb. Aus Eg. winzige ziegelrote Krystalle, Zers. gegen 290° ohne zu schmelzen. Gibt mit $AgNO_3$ einen braunen Nd., mit H_2SO_4 eine carminrote Färbung u. mit konz. HNO_3 eine lebhaft rote Färbung. — *Phenylhydrazinderiv. des 3,5-p-Toluidino-2,6-bis-[succinimido]-chinon*, $C_{34}H_{30}O_5N_6$, aus A. sternförmig angeordnete, dunkelrote Nadeln, F. 202—203°. Gibt mit $AgNO_3$ einen schwarzen Nd., mit H_2SO_4 eine dunkelrote Färbung, mit konz. HNO_3 eine rote Färbung. — *Phenylhydrazinderiv. des 3,5-Dianisidino-2,6-bis-[succinimido]-chinon*, $C_{34}H_{30}O_5N_6$, aus Eg. grüne Krystalle, F. 256—259°, gibt mit $AgNO_3$ einen braunen Nd., mit konz. H_2SO_4 eine violette Färbung, mit konz. HNO_3 eine blutrote Färbung. (Rend. Accad. Scienze fisiche, mat., Napoli [4] 35. 86—89. April 1929. Neapel, Univ.) FIEDLER.

Mario Covello, *Einwirkung von Hydroxylamin auf substituierte Anilinochinone*. Die Einw. von Hydroxylamin auf Chinone ist verschiedentlich untersucht worden, z. B. von H. GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17 [1884]. 213) u. H. GOLDSCHMIDT u. H. SCHMID (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17 [1884]. 2060. 18 [1885]. 568), die in alkal. Lsg. nur eine Red. des Chinons zum Hydrochinon erreichten. In wss. Lsg. des Hydroxylaminhydrochlorids erhielten sie Prodd., die bis dahin für Nitroso-phenole gehalten worden waren. Je nachdem sich das Chinon als Diketon oder als ein Peroxyd verhält, kann man den Verb. die Formeln I u. II zuschreiben. Die Oximformel wurde bestätigt dadurch, daß bei weiterer Einw. von Hydroxylamin sich ein Dioxim bildete. — Vf. untersucht die Einw. von Hydroxylamin auf substituierte Anilinochinone. Nach verschiedenen Vers., die nicht zum Ziele führten, wird schließlich folgende Methode angewandt: Auf 1 g-Mol. des Anilinochinons läßt man 2 g-Mol. des Hydroxylaminhydrochlorids, in möglichst wenig A. gel., unter ca. 2-std. Erwärmen

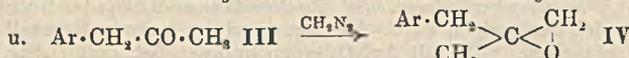
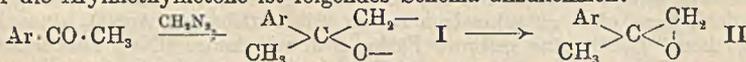


auf dem Wasserbade einwirken. Das Oxim krystallisiert beim Abkühlen aus, wird in der Wärme mit Tierkohle gereinigt u. aus A. umkrystallisiert. — *Dioxim des 2,6-Dip-toluidino-3,5-bis-[phthalimido]-chinons*, $C_{26}H_{26}O_8N_6$ (III), kleine dunkelrote Krystalle, F. 232—235°. — *Dioxim des 2,6-Dianisidino-3,5-bis-[phthalimido]-chinons*, $C_{36}H_{26}O_8N_6$, kleine braune Krystalle, F. 247—248°. — *Dioxim des 2,6-Dip-toluidino-3,5-bis-[succinimido]-chinons*, $C_{28}H_{26}O_6N_6$, aus Chlf. sehr dünne lebhaft rote Nadeln, F. 208—210°. — *Dioxim des 2,6-Dianisidino-3,5-bis-[succinimido]-chinons*, $C_{38}H_{26}O_6N_6$, kleine braune Nadeln, F. 155—156°. Dieses Oxim gibt mit dem LIEBERMANN'schen Reagens eine charakterist. Farbenrk. (Rend. Accad. Scienze fisiche, mat., Napoli [4] 35. 90—95. April 1929. Neapel, Univ.) FIEDLER.

Erich Mosettig und Lenka Jovanović, *Über die Einwirkung von Diazomethan auf aromatische Ketone*. (Vgl. C. 1929. I. 2977.) Bei der Einw. von Diazomethan auf Piperonal entstehen sicher noch mehr Prodd. als die l. c. genannten, konnten aber bisher nicht isoliert werden. Um sie kennen zu lernen, haben Vff. die Einw. von CH_2N_2 auf die in Betracht kommenden u. analoge Ketone untersucht. *Acetopiperon* reagiert mit CH_2N_2 unter keinen Bedingungen. Auch *Acetoveratron* wird in Ggw. von CH_3OH nur sehr wenig angegriffen; isoliert wurden *Veratrylmethylketon* u. ein *Äthylenoxyd*. *Acetophenon* scheint eher zu reagieren; isoliert wurden *Phenylacetone* u. ein *Äthylenoxyd*. Zur Trennung der Ketone ist $NaHSO_3$ geeignet, da es mit den Benzylmethylketonen erheblich leichter reagiert als mit den Arylmethylketonen. Die Äthylenoxyde wurden als *Piperidinoalkohole* (vgl. l. c.) charakterisiert. — *Piperonyl-* u. *Veratrylmethylketon* setzen sich mit CH_2N_2 bis zu ca. 60% um, u. zwar unter ausschließlicher Bldg. der *Äthylenoxyde*, also nach dem Schema:

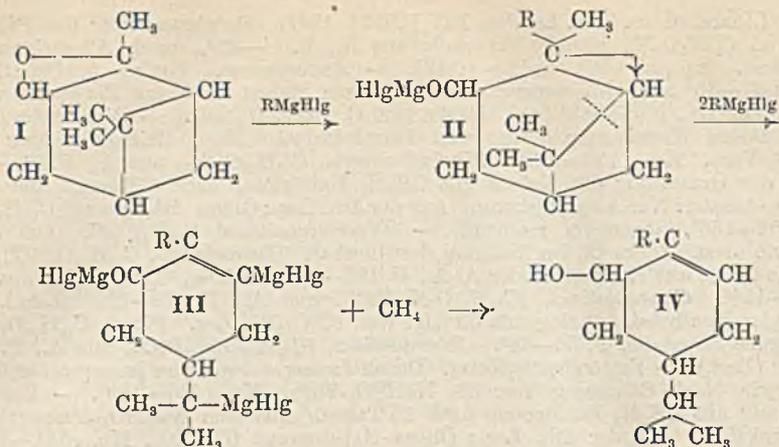


Für die Arylmethylketone ist folgendes Schema anzunehmen:



III kann aus I durch Wanderung von Ar, entsprechend der Annahme von MEERWEIN u. BURNELEIT (C. 1928. II. 2001), vielleicht aber auch durch Isomerisierung von II entstanden sein. Beim Acetoveratronvers. wurde nicht das Oxyd II, sondern IV isoliert; ob beim Acetophenonvers. II oder IV oder ein Gemisch beider vorliegt, konnte nicht entschieden werden. — Die aus den Oxyden dargestellten Aminoalkohole dürften nebenst. Konst. besitzen.

Versuche. Lsg. des Ketons in wenig CH_3OH in die gekühlte äth. OH_2N_2 -Lsg. (etwas mehr als die berechnete Menge) gegossen, bei Raumtemp. bis zur Entfärbung stehen gelassen. — **Acetophenon.** Entfärbung nach 3 Tagen. Verdampft, Rückstand mit gesätt. $NaHSO_3$ -Lsg. 4—5 Stdn. geschüttelt, durch Alkalisieren des Auszugs erhaltenes Öl in das Semicarbazongemisch übergeführt. Fraktionierte Krystallisation aus A. lieferte *Phenylacetone semicarbazone*, $C_{10}H_{13}ON_3$, F. 191—193°. Die äth. Lsg. hinterließ ein Öl, welches zu 60—70% aus Acetophenon (Semicarbazone) bestand u. mit wss. Piperidinlsg. (Rohr, 100°, 3 Stdn.) einen öligen *Piperidinoalkohol* lieferte. Reinigung durch Umfallen aus HCl + Lauge. *Pikrat*, $C_{20}H_{24}O_8N_4$ oder $C_{21}H_{26}O_8N_4$, aus A., F. 138—140°. — **Acetoveratron.** Entfärbung nach 8 Tagen. Aus dem $NaHSO_3$ -Auszug: *Veratrylmethylketone semicarbazone*, $C_{12}H_{17}O_8N_3$, F. 178—181°. Das aus der äth. Lsg. erhaltene Öl bestand zu 35—40% aus Acetoveratron u. lieferte einen öligen *Piperidinoalkohol*. *Pikrat*, $C_{22}H_{30}O_{10}N_4$, F. 150—152°, ident. mit dem Prod. aus Veratrylmethylketon u. CH_2N_2 (vgl. unten). — *Brenzcatechinmethylenäther*. Nach



Versuche. Aus α -1-Pinenoxyd u. Methyl-MgJ 1-Menthen-6-ol, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, Kp._{13} 109–110°, $[\alpha]_{\text{D}} = +7,90^\circ$, $n_{\text{D}}^{15} = 1,4769$, $\text{D.}_{15}^{15} = 0,9275$. Aus dem Alkohol mit Benzopersäure das Oxyd, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, Kp._{17} 147–148°, $\text{D.}_{15}^{15} = 0,9960$, $n_{\text{p}}^{15} = 1,47068$, welches durch Hydratation u. Wasserabspaltung ein ungesätt. Glykol liefert, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, Kp._{21} 170–175°. Die Red. des 1-Menthen-6-ols nach SABATIER gibt ein isomeres Menthol, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$, $\text{Kp.}_{7,50}$ 223–224°, $n_{\text{D}}^{13} = 1,4654$, $\text{D.}_{15}^{15} = 0,9116$. Die analog mit Äthyl-MgJ durchgeführte Grignardierung gibt ein Menthenol, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$, Kp._{50} 142 bis 143,5°, $\text{D.}_{15}^{15} = 0,9315$, vielleicht Athylisopropylhexen-1-ol, welches leicht 2 Br aufnimmt. Mit Isopropyl-MgCl entsteht das Menthenol, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$, Kp._{17} 132–133°, mit Phenyl-MgBr das Menthenol, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}$ ($\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$?), Kp._{17} 189–190°, mit Butyl-MgBr verläuft die Rk. nicht einheitlich. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61. 473–82. 1929.)

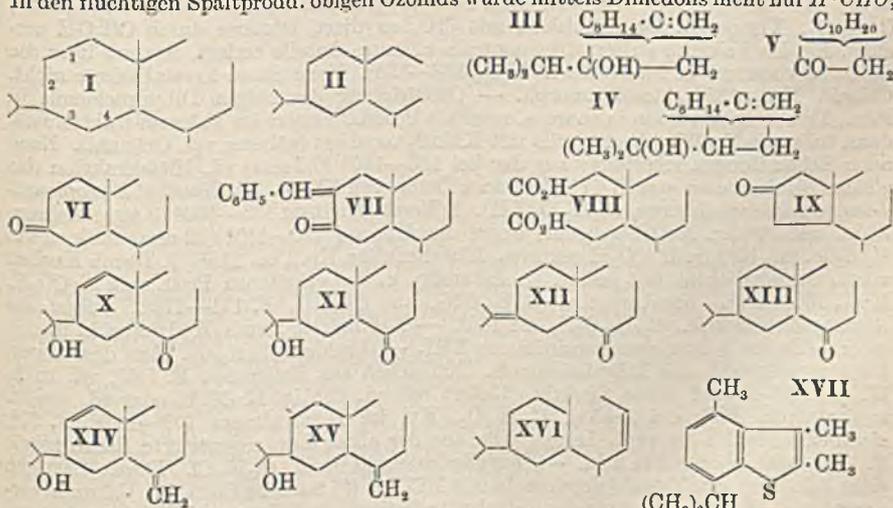
TAUBE.

L. Ruzicka und A. G. van Veen, Höhere Terpenverbindungen. XL. Zur Kenntnis der Konstitution des Elemols. (XXXIX. vgl. C. 1929. II. 734.) Im Verlauf der früheren Unters. über Elemol (C. 1926. II. 2902) war durch Dehydrierung desselben oder des Elemens mit S ein Prod. von der ungefähren Zus. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{S}$ erhalten worden, dessen Analysen auf die Beimengung eines KW-stoffs hinwiesen. Unter der Voraussetzung, daß die S-Verb. ein Thionaphthenderiv. ist, gelang ihre Reinigung über eine Hg-Acetat-Doppelverb. Die Analysen stimmten jetzt recht gut auf $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{S}$. Der mit Hg-Acetat nicht reagierende Teil erwies sich als Eudalin. — Bei der Dehydrierung des Elemens mit Se wurde dagegen keine Se-Verb. erhalten, sondern ca. 25% Eudalin u. daneben ein rötlichblaues, noch unbekanntes Azulen. Das gleiche Resultat lieferte ein nach GLICHITCH (Les Parfums de France 1926. 256) aus dem Phenylurethan regeneriertes Elemol. Dieses weist folglich den Eudalintypus auf. Der die Isopropylgruppe tragende Ring ist als solcher im Elemol anwesend, der andere jedoch an einer Stelle geöffnet. Es wurde versucht, Tetrahydroelemen mittels Pd-Kohle zu einem Bzl.-KW-stoff zu dehydrieren, um diesen dann zu oxydieren (vgl. XXXVI. Mitt.), aber es trat keine H.-Abspaltung ein. Man könnte daraus auf die Ggw. eines quartären C schließen, d. h. der 15., im Eudalin nicht enthaltene C könnte sich an der Stelle befinden, wo er beim α -Santalen u. Selinen nachgewiesen worden ist. Dann wären für Elemol besonders die C-Gerüste I u. II in Betracht zu ziehen. — Um zwischen Formel III u. IV des Elemols entscheiden zu können, wurde versucht, die H_2O -Abspaltung aus Tetrahydroelemol so zu führen, daß aus einem Alkohol der Konst. IV ein Tetrahydroelemen mit der

Gruppe $\text{CH}_3\text{-C:CH}_2$ entstehen könnte. Versucht wurden: Erhitzen des Tetrahydroelemols mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$; Kochen des Chlorids aus diesem Alkohol mit methylalkoh. KOH; Erhitzen des Chlorids mit Anilin. In allen Fällen wurden durch Ozonisierung des resultierenden KW-stoffs nur Aceton u. das bei 169° schm. Semicarbazon des Ketons V (vgl. I. c.) erhalten. — Eine Entscheidung wurde sodann dadurch zu erzielen versucht, daß man 4- u. 8-Oxymenthan, welche analog III u. IV gebaut sind, zum Vergleich heranzog. 8-Oxymenthan läßt sich ähnlich leicht u. mit ca. 80% Ausbeute benzoylieren wie Elemol u. Tetrahydroelemol, während 4-Oxymenthan nur zu

10—20% reagiert. Aus diesem Grunde haben sich Vff. vorläufig für Formel IV entschieden. — Keton V liefert ein Benzylidenderiv. Ozonisiert man dieses u. verestert die sauren Abbauprodd., so läßt sich aus dem Estergemisch der früher (l. c.) auf anderem Wege erhaltene Dimethylester der Säure $C_{12}H_{22}O_4$ isolieren. Dieser lieferte durch Cyclisierung mit Na u. Verseifung des Ketonensäureesters ein Keton $C_{11}H_{20}O$, welches durch sein Semicarbazon charakterisiert wurde. Bei Annahme des C-Gerüstes I würde dem Keton V Formel VI, seinem Benzylidenderiv. Formel VII, der Säure $C_{12}H_{22}O_4$ Formel VIII u. dem Keton $C_{11}H_{20}O$ Formel IX zukommen.

Über die Lage der extracycl. Doppelbindung im Elemol gab folgende Versuchsreihe Auskunft: Der durch Ozonisierung des Elemols früher (l. c.) erhaltene einfach ungesätt. Ketonalkohol $C_{14}H_{24}O_2$ wurde hydriert, darauf H_2O abgespalten u. das ungesätt. Keton $C_{14}H_{22}O$ wieder hydriert. Das so erhaltene gesätt. Keton $C_{14}H_{26}O$ wurde durch Ozonisierung seines Benzylidenderiv. abgebaut. Es lieferte eine Säure $C_{13}H_{22}O_2$ u. Essigsäure u. besitzt demnach Formel XIII. — Für die andere Doppelbindung kommt eine extracycl. Lage nicht in Betracht. Auch eine aliph. Konjugation kann nicht vorhanden sein, wie schon aus der Beständigkeit des Elemols gegen Na u. A. folgt. Vff. haben noch festgestellt, daß Elemen von Na u. Amylalkohol nicht angegriffen wird u. mit Diazoessigester kaum reagiert. Die Doppelbindung muß sich also im Ring befinden, u. zwar offenbar in der Lage 1 des C-Gerüstes I. Denn Lage 4 scheidet aus, weil, wie früher (l. c.) gezeigt, die Doppelbindung im Ketonalkohol $C_{14}H_{24}O_2$ bzw. Keton $C_{14}H_{22}O$ nicht dem CO benachbart sein kann. Im Falle der Lagen 2 u. 3 sollte bei der Ozonisierung des Elemens kein Aceton entstehen, welches früher (l. c.) nachgewiesen wurde. Elemol würde also Formel XIV erhalten. Dann folgt für den Ketonalkohol Formel X; dessen Umwandlung in XIII verläuft über XI u. XII. — In der Absicht, die Doppelbindungen in den Ring zu verschieben, wurde Elemen 8 Stdn. mit 90%ig. $H \cdot CO_2H$ gekocht. Bei nachfolgender Oxydation mit $KMnO_4$ wurde indessen nur Oxalsäure, nicht die erhoffte Dimethylmalonsäure gefaßt. — Sodann wurde versucht, nur die extracycl. Doppelbindung des Elemols zu hydrieren. Es zeigte sich, daß über das Benzoat oder Phenylurethan gereinigte Präparate sofort 2 H_2 aufnehmen, dagegen bei nur durch Fraktionierung des Elemiöls gewonnenen Präparaten nach Aufnahme von 1 H_2 starke Verlangsamung eintritt. Dieses „halbhydrierte Elemol“ erwies sich aber als ein Gemisch, in dem nicht das gewünschte, sondern das isomere Dihydroelemol XV vorherrscht. Denn aus den nicht flüchtigen neutralen Spaltprodd. seines Ozonids wurde ein Semicarbazon erhalten, aus dessen Analysen sich zwar keine plausible Formel berechnen ließ, in welchem aber sicher das unreine Deriv. von XI vorliegt. Denn bei seiner Zerlegung ging es unter gleichzeitiger H_2O -Abspaltung in XII über, u. dessen Hydrierung führte zu XIII. Auffallend ist, daß die Semicarbazone von XI, XII u. XIII u. desgleichen die Pikrate der Aminoguanidinderiv. gleiche FF. aufweisen. — In den flüchtigen Spaltprodd. obigen Ozonids wurde mittels Dimedons nicht nur $H \cdot CHO$,



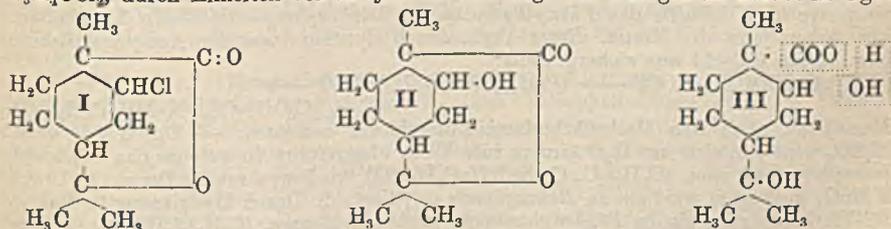
sondern auch $CH_3 \cdot CHO$ nachgewiesen. Ferner wurde aus den sauren Spaltprodd. eine krystallisierte *Oxysäure* $C_{13}H_{24}O_3$ isoliert, welche ein *Lacton* bildet. Macht man die Annahme, daß der $CH_3 \cdot CHO$ u. diese Oxysäure derselben Substanz entstammen. so müßte dem Elemol ein Alkohol mit anderem C-Gerüst beigemischt sein, etwa nach Schema XVI, welches die Bldg. von $CH_3 \cdot CHO$ u. $C_{13}H_{24}O_3$ gut erklären würde. Im Einklang mit XVI wäre auch die von Vff. festgestellte Bldg. von etwas *Trimellitsäure* bei der Oxidation des Elemols mit MnO_2 u. H_2SO_4 . — Schließlich wird für die eingangs erwähnte Verb. $C_{14}H_{18}S$ mit allem Vorbehalt Formel XVII aufgestellt.

Versuche. Element wie l. c. mit S dehydriert, Prod. in das Pikrat übergeführt, aus diesem mit NH_4OH u. Ä. regeneriert, sodann in sd. alkoh. Lsg. von Hg-Acetat u. etwas Eg. gegossen, wenig W. zugeben, Nd. durch verd. HCl u. Dampfdest. zerlegt. Destillat lieferte sofort reines *Pikrat* $C_{14}H_{18}S, C_6H_5O_7N_3$ (nach XVII?), F. 110 bis 111°. Aus der Mutterlauge der Hg-Doppelverb. wurde mit W. u. Ä. etwas *Eudalin* (Pikrat, F. 90—91°) isoliert. — Dehydrierung mit Se bei 220—280° (75 Stdn.), mit Ä. aufnehmen, fraktionieren, höher sd. blaue Fraktionen in PAe. mittels H_3PO_4 unter starker Kühlung vom Azulen befreien. Das Eudalin wurde über das Pikrat gereinigt u. mit K_3FeCy_6 zu 1,7-Naphthalindicarbonsäure (F. 265°) oxydiert. — *Elemolphenylurethan*. Gemisch von Elemol u. $C_6H_5 \cdot NCO$ 7 Wochen stehen gelassen, noch 8 Stdn. auf 35° erwärmt, halbf. Prod. mit PAe. verrieben, ungel. Teil abfiltriert, mit W. gekocht. Aus Essigester, F. 112—113°. Das daraus durch alkal. Verseifung regenerierte *Elemol* (XIV) zeigte Kp.₁₅ 144—145°, F. 51—52°, D.¹⁵ 0,9400, $n_D^{15} = 1,5042$, $M_D = 70,03$ (ber. 69,86). — *Dihydroelemol* (hauptsächlich XV). Hydrierung in Essigester oder Cyclohexan mit Pt oder PtO₂ bei 50—60° bis zur Aufnahme von etwas über 1 H₂. Nach Reinigung über das Benzozat Kp.₁₂ 138°, F. 47°, D.¹⁵ 0,934, $n_D^{15} = 1,4925$, $M_D = 69,64$ (ber. 70,32 für $C_{15}H_{26}O$ [I]). *Naphthylurethan*, $C_{26}H_{35}O_2N_2$, aus Essigester, F. 108°. — *1,1-Dimethyl-2-propionyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexen-(5)*, $C_{14}H_{24}O_2$ (X). Durch Ozonisierung des Elemols in CCl_4 (besser als PAe.) unter Eiskühlung, aus den neutralen Anteilen. Kp._{0,3} 125—135°. Semicarbazon amorph. — *1,1-Dimethyl-2-propionyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexan*, $C_{14}H_{26}O_2$ (XI). Durch Hydrieren von X in schwach w. Essigester + Pt. Mittelfraktion Kp._{0,3} ca. 132°. Semicarbazon amorph. — *1,1-Dimethyl-2-propionyl-4-isopropylcyclohexan*, $C_{14}H_{26}O$ (XIII). XI $\frac{1}{2}$ Stde. mit starker $H \cdot CO_2H$ gekocht, erhaltenes Keton XII (Kp.₁₂ 125—135°, weiteres vgl. unten) in Essigester + PtO₂ hydriert. Semicarbazon, $C_{15}H_{25}ON_3$, aus A., F. 172°. Daraus durch sd. gesätt. Oxalsäurelsg. regeneriertes Keton zeigte Kp.₁₈ 131—133°, D.¹⁵ 0,9120, $n_D^{15} = 1,4702$, $M_D = 64,23$ (ber. 64,60), $[\alpha]_D = -3,6^\circ$. *Pikrat des Aminoquanidinderiv.*, $C_{21}H_{33}O_7N_7$, aus CH_3OH , F. 145°. — *Benzylidenderiv.*, $C_{21}H_{30}O$. Mit Benzaldehyd in C_2H_5ONa -Lsg. einige Tage stehen lassen, gelatinöse M. mit W. u. PAe. aufnehmen, flüchtige Prodd. mit W.-Dampf, Benzoesäure mit NaOH entfernen. Dickes, gelbes Öl. Kp._{0,3} 175—180°. — *1,1-Dimethyl-4-isopropylcyclohexan-2-carbonsäuremethyl ester*, $C_{13}H_{24}O_2$. Voriges in Eg. ozonisiert, mit CrO_3 oxydiert, letzteres durch CH_3OH zerstört, Eg. im Vakuum entfernen, in neutrale u. saure Anteile zerlegt, letztere über die Ag-Salze verestert u. fraktioniert. Kp.₁₂ 128—135°. Freie Säure krystallisierte nicht. *Chlorid*, Kp.₁₂ 135°. Amid amorph. — Ozonisierung des obigen Dihydroelemols in PAe., Trennung mit Soda in saure u. neutrale Prodd., letztere im Vakuum fraktioniert, dann teils mit NaOH gekocht, teils mit $KMnO_4$ oxydiert (näheres vgl. Original). Nach allen Behandlungen resultierte aus der bei 125—150° (0,3 mm) sd. Mittelfraktion das gleiche *Semicarbazon* von F. 171° (unreines Deriv. von XI). — *1,1-Dimethyl-2-propionyl-4-isopropylidencyclohexan*, $C_{14}H_{24}O$ (XII). 1. Vorst. Fraktion 125—150° (3 mm) mehrere Stdn. mit 10%/ig. NaOH gekocht, wobei der Kp. auf 130—140° (12 mm) sank, dann $\frac{1}{2}$ Stde. mit 95%/ig. $H \cdot CO_2H$ gekocht. Mittelfraktion Kp.₁₂ ca. 115°. 2. Durch Kochen vorst. Semicarbazons mit gesätt. Oxalsäurelsg. u. des erhaltenen Prod. mit $H \cdot CO_2H$. Kp.₁₅ 130—132°. *Semicarbazon*, $C_{15}H_{27}ON_3$, aus CH_3OH , F. 171—172°. *Pikrat des Aminoquanidinderiv.*, $C_{21}H_{31}O_7N_7$, F. 145°. — *XII* lieferte durch Hydrieren in Essigester + Pt das schon oben beschriebene XIII. — *Oxysäure* $C_{13}H_{24}O_3$. Aus den sauren Ozonidsplattprodd. des Dihydroelemols. Nadelchen aus Essigester, F. 145°, wl. in h. W., mit W.-Dampf etwas flüchtig. Liefert mit sd. 85%/ig. $H \cdot CO_2H$ oder sd. gesätt. methylalkoh. HBr ein *Lacton*, $C_{13}H_{22}O_2$, Kp. im Hochvakuum 109—111°, F. 37°, ziemlich schnell l. in verd. Lauge. Die aus der alkal. Lsg. regenerierte Säure zeigte F. 118°, war aber nicht rein. — *Tetrahydroelemylchlorid*, $C_{15}H_{29}Cl$. Durch Sättigen einer äth. Lsg. des Tetrahydroelemols mit HCl bei 0°, nach 24 Stdn. im Vakuum verdampfen. — Die Ozonisierung des Tetrahydroelemols wurde jetzt in CCl_4 vorgenommen,

wobei mehr neutrale Prodd. entstehen als in Eg. Der Ketonaldehyd $C_{15}H_{26}O_2$ wurde mit $KMnO_4$ in Aceton bei 0° zur Ketonensäure u. diese mit $NaOBr$ zur Dicarbonsäure $C_{12}H_{22}O_4$ (VIII) oxydiert, letztere in den Dimethylester übergeführt. — *1,1-Dimethyl-2-[2¹-methopropyl]-4-oxocyclohexan* (VI). Aus seinem Semicarbazon (F. 169°) mit sd. gesätt. Oxalsäurelsg. Kp.₁₂ 125—128°, $[\alpha]_D = -3,0^\circ$. Pikrat des Aminoguanidinderiv., gelbbraun, F. 210°. — *Benzylidenderiv.*, $C_{19}H_{26}O$ (VII). Dargestellt wie das Deriv. von XIII. Dickes, gelbes Öl, Kp._{0,5} 175—180°. Daraus durch Ozonisierung in CCl_4 , Veresterung der Spaltprodd. über die Ag-Salze u. Fraktionierung den Dimethylester von VIII. — *1,1-Dimethyl-2-[2¹-methopropyl]-4-oxocyclopentan* (IX). Dimethylester von VIII mit Na -Pulver in Bzl. 2 Stdn. erhitzen, mit Eisw. u. HCl zers., ausäthern, Fraktion 120—140° (0,3 mm) mit wss. Barytsg. 5 Stdn. kochen. Fraktion 90—95° (0,5 mm) lieferte das Semicarbazon, $C_{12}H_{23}ON_3$, aus CH_3OH , F. 208°. — (Mit D. Korver, J. van der Kamp u. H. J. Wigman.) *Benzoat des 8-Oxymenthans* oder *Dihydro- α -terpineols*, $C_{17}H_{24}O_2$. In Pyridin. Kp._{0,8} 142—144°. — *8-Chlormenthan*, $C_{10}H_{16}Cl$. Aus Dihydro- α -terpineol in Ä. mit HCl -Gas bei 0° . — Dieses Chlorid wurde mit Anilin auf 200° erhitzt oder mit gesätt. methylalkoh. KOH 2 Tage geschüttelt, dann 24 Stdn. erwärmt. Das entstandene KW-stoffgemisch (Kp.₁₆ 60—70°) wurde in CCl_4 ozonisiert. Erhalten: *H·CHO*, *Aceton* u. ein Kettengemisch, aus welchem durch Oxydation mit $NaOBr$ *β -Methyladipinsäure* (F. 94°) u. *Hexahydro-p-toluylsäure* (F. 111 bis 112°) erhalten wurden. Das Chlorid spaltet folglich nach 2 Richtungen HCl ab. — *4-Oxymenthan* oder *Dihydroterpinenol-(4)*. Durch Hydrieren von Terpinenol-(4) in Cyclohexan + Pt. Kp.₁₃ 88—89°, D.²⁰ 0,909. Der durch Kochen mit 95%ig. $H·CO_2H$ daraus erhaltene KW-stoff (Kp.₁₃ 66—69°) lieferte bei der Ozonisierung weder *H·CHO* noch *Aceton*. Die H_2O -Abspaltung findet also in den Ring hinein statt. — Darst. des *4-Chlormenthans*, $C_{10}H_{16}Cl$, HCl -Abspaltung u. Ozonisierung des KW-stoffs (Kp.₁₅ 62—66°) wie oben. Erhalten: Kein *H·CHO*, aber reichlich *Aceton*, ferner *4-Methylcyclohexanon-(1)*, herrührend von der Terpinolenform. (LIEBIGS Ann. 476. 70—112. 6/11. 1929. Utrecht, Univ.)

LINDENBAUM.

E. Pace, *Einwirkung von Phosgen auf doppelte Bindungen*. I. Mitt. (*Kohlenwasserstoffe und Alkohole*.) Es wird zunächst eine Übersicht gegeben über die bisher ausgeführten Unters. betriefts der Einw. von Phosgen auf die verschiedensten organ. Verbh. Vf. untersucht das Verh. von Phosgen gegen ungesätt. Verbh., u. zwar Äthylen, Isoamylen, Styrol, Allylalkohol, Zimtalkohol u. α -Terpineol. Die ungesätt. KW-stoffe geben in Ggw. von $AlCl_3$ mit Phosgen Additionsverbh., nämlich chlorierte Säurechloride, die durch Verseifen leicht die chlorierten Säuren ergeben. Die ungesätt. Alkohole indessen addieren zunächst Phosgen unter Bldg. einer unbeständigen Verbh., die sofort ein Mol. HCl abgibt unter Bldg. von Chlorlactonen. — *β -Chlorpropionsäurechlorid*, $C_3H_5OCl_2$, durch Einleiten von Äthylen in eine Lsg. von Phosgen in Toluol in Ggw.

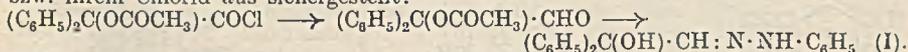


von $AlCl_3$. Die Rk. verläuft zuerst langsam, so daß auf dem Wasserbad erwärmt werden muß; ist die Rk. aber einmal eingeleitet, so findet starke Wärmetw. statt, so daß der KW-stoffstrom verlangsamt u. die Temp. auf höchstens 35° gehalten werden muß. Bei beendeter Rk. ist die Lsg. schwarz. Nach 12 Stdn. wird die Toluollsg. unter Rühren in eisgekühltes mit HCl angesäuertes W. gegossen. Nach dem Destillieren erhält man das Chlorid der *β -Chlorpropionsäure* als leicht gelbliche Fl. von stechendem Geruch, Kp. $144,5^\circ$. — *β -Chlorpropionsäure*, $C_3H_5O_2Cl$, durch Verseifen des Chlorids mit HCl , Krystalle. F. 41° , Kp.₇₆₅ 200° . (Vgl. MICHAEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 84 [1901]. 4047.) — Durch Kochen mit Alkali oder Alkalicarbonat wird ein Mol. HCl abgespalten u. *Acrylsäure* gebildet. — *β -Chlorisocaprionsäurechlorid*, $C_8H_{10}OCl_2$, durch Einleiten von Phosgen in eine Lsg. von Isoamylen in Toluol in Ggw. von $AlCl_3$. Leicht gelbliche Fl., die an der Luft raucht, von stechendem unangenehmem Geruch, Kp. 168° . — *β -Chlorisocaprionsäure*, $C_8H_{11}O_2Cl$, durch Verseifen des Chlorids mit W. bei 50° . Zer-

fließliche Krystalle, F. 72—73°. Beim Kochen mit Alkali findet unter HCl-Abspaltung Bldg. von β -Isopropylacrylsäure statt, Kp. 212°. Behandlung mit feuchtem Silberoxyd in alkoh. Lsg. liefert β -Oxyisocaproensäure, F. 127°. — β -Chlorhydrozimtsäurechlorid, $C_9H_9OCl_2$, durch Einleiten von Phosgen in eine Lsg. von Styrol in Toluol in Ggw. von $AlCl_3$. Aus Eg. nadelförmige Krystalle, F. 139° Zers. Beim Kochen mit W. wird das Chlorid zur β -Chlorhydrozimtsäure, $C_9H_9O_2Cl$, verseift. Die Verseifung erfolgt auch durch Erhitzen mit wss. 20%ig. HCl. Blättrige Krystalle, F. 125° Zers. (vgl. GLASER, LIEBIGS Ann. 147. 95). — β -Chlor- γ -butyrolacton, $C_4H_7O_2Cl$, durch 6-st. Einw. eines langsamen Phosgenstromes auf eine Lsg. von Allylalkohol in Toluol in Ggw. von $AlCl_3$. Aus Essigsäure zerfließliche Nadeln, F. 45°. — β -Oxy- γ -butyrolacton, $C_4H_7O_3$, aus der Chlorverb. durch Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd auf dem Wasserbade. Aus Essigsäure Krystalle, F. 68°. Durch längeres Kochen mit sodaalkal. W. entsteht β, γ -Dioxybuttersäure. — β -Chlor- γ -oxy- α -phenylbuttersäurelacton, $C_{10}H_9O_2Cl$, durch Einw. einer Lsg. von Phosgen in Toluol auf Zimtalkohol. Aus Essigsäure lange, nadelförmige Krystalle, die sich am Licht goldgelb färben, F. 105°. — β, γ -Dioxy- α -phenylbuttersäurelacton, $C_{10}H_{10}O_3 + H_2O$, aus der Chlorverb. mit Silberoxyd in alkoh. Lsg. Aus Essigsäure F. 86°. Das Lacton ist ein Tautomeres der von FITTIG (LIEBIGS Ann. 268 [1892]. 45) durch Oxydation von Phenylisocrotonsäure erhaltenen Verb. Durch wss. Sodalsg. erfolgt Aufspaltung zur Säure, blättrige Krystalle, F. 125°, krystallisiert mit 1 Mol. W. — Chlorlacton des α -Terpineols, $C_{11}H_{17}O_2Cl$ (I), durch Einw. eines Phosgenstromes auf α -Terpineol bei 35° u. einem Druck von 50 mm in Ggw. von $AlCl_3$. Gelbkiches Öl, das nach dem Trocknen fest wird u. aus einem Gemisch von A. + Ä. umkrystallisiert werden kann. Krystallblättchen, F. 51°. — Oxyllacton des α -Terpineols, $C_{11}H_{16}O_3$ (II), aus der Chlorverb. mit feuchtem Silberoxyd in A. Krystalle von charakterist. aromat. Geruch, F. 112°. — Behandlung mit wss. Sodalsg. führt zu einer instabilen Säure (III), aus der sich bei leichtem Erhitzen oder beim Aufbewahren im Exsiccator unter Abspaltung von CO_2 u. H_2O das ursprüngliche α -Terpineol regeneriert. (Gazz. chim. Ital. 59. 578—90. Aug. 1929. Pisa, Univ.) FIEDLER.

G. Dupont und J. Lévy, Über die Autoxydation der Abietinsäure. Die Rk. ist ein ausgesprochen autokatalyt. Vorgang. Aus dem Verlauf der Aufnahme von Sauerstoff durch 40%ig. Xylollsgg. der Säure schließen die Vff. auf eine stufenweise Oxydation unter Bldg. des katalyt. wirksamen Zwischenprod. (AO) [A = Abietinsäure], das O_2 aufnimmt u. in ein Peroxyd (AO)(O_2) übergeht, das sich seinerseits mit Abietinsäure nach (AO)(O_2) + 2 A \rightarrow 3(AO), mit dem Zwischenprod. nach (AO)(O_2) + AO \rightarrow 2 AO(O) \rightarrow 2 AO $_2$ umsetzt. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 763—65. 4/11. 1929.) OSTERTAG.

Ernst Zerner und Helene Goldhammer, Über den Diphenyloxycetaldehyd. Vor längerer Zeit hat ZERNER (Monatsh. Chem. 34 [1913]. 1609. 1631) aus Diazocessigester u. C_6H_5MgBr das Phenylhydrazon des Diphenyloxycetaldehyds (I) erhalten. Vff. haben jetzt die Konst. dieser Verb. durch Synthese von der Acetylbenzilsäure bzw. ihrem Chlorid aus sichergestellt:



Man kann auch das Methylätherbenzilsäurechlorid benutzen. — Durch sd. verd. H_2SO_4 wird I in eine um H_2O ärmerere rote Verb. übergeführt, in welcher das Diphenylketenphenylhydrazon, $(C_6H_5)_2C : C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (II), vorliegen muß. Denn: 1. Durch $KMnO_4$ in Aceton wird sie zu Benzophenon oxydiert. 2. Durch Hydrierung in Bzl. + Pd-Tierkohle geht sie in Diphenylacetaldehyddiphenylhydrazon, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, F. 136—137°, über. 3. Durch Eg. u. Zinkstaub wird sie gespalten in Phenylhydrazin u. eine Verb. von der Zus. $C_{14}H_{19}O$, aber dem doppelten Mol.-Gew. Es liegt ein dimeres Diphenylketen vor, welches jedoch mit keinem der von STAUDINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 44 [1911]. 530; LIEBIGS Ann. 384. 109) beschriebenen Dimeren ident. ist. Es wird bei längerem Kochen mit alkoh. KOH zu Diphenyllessigsäure (F. 146°) aufgespalten. Da Diphenylketen durch Eg. u. Zinkstaub nicht polymerisiert wird, so wird II zweifellos zuerst dimerisiert u. dann erst gespalten. Der Zinkstaub ist für diese Rk. unentbehrlich, denn mit Eg. allein erfolgt zwar auch Spaltung, aber es entsteht ein anderes Prod.

Versuche. Methylätherbenzilsäurechlorid, $C_{15}H_{15}O_2Cl$. Aus der Säure (vgl. KLINGER, LIEBIGS Ann. 390. 374) in Ä. mit $SOCl_2$ ($1/2$ Stde. kochen). Nadeln aus Bzl. + Pae., F. 89—90°. — Acetylbenzilsäurechlorid, $C_{16}H_{15}O_2Cl$. Analog (Säure vgl. HERZIG u. SCHLEIFER, C. 1921. III. 312). Nadeln, F. 91°. — Diphenyloxyc-

acetaldehyd, $C_{11}H_{12}O_2$. Durch Hydrierung des vorigen nach ROSENMUND-ZETZSCHE, aber mit Pd-Tierkohle. Dabei wird das Acetyl schon teilweise abgespalten. Völlige Verseifung durch längeres Kochen mit 1%ig. HCl. Nadeln aus W., F. 154—155°. Gibt mit konz. Mineralsäuren Rotfärbung u. bildet eine kristallisierte $NaHSO_3$ -Verb. — Phenylhydrazon, $C_{20}H_{18}ON_2$ (I). In sd. A. (20 Stdn.), verdampft, Schmiere mit eisk. A. verreiben. Kristalle, F. 132°. Ausbeute gering. — Oxim, $C_{11}H_{13}O_2N$, aus A., F. 127°. — Semicarbazon, $C_{15}H_{15}O_2N_3$, aus A., F. 144°. — Dimeres Diphenylketen, $C_{28}H_{20}O_2$. II mit Zinkstaub in Eg. einige Min. kochen, farblose, blau fluoreszierende Lsg. abgießen, Zinkstaub mit Eg. auskochen, Lsgg. in W. gießen, ausäthern, Extrakt mit KOH waschen usw. Öliger Rohprod. liefert aus A. + wenig W. Kristalle, F. 113 bis 114°. Ausbeute sehr gering. Die saure wss. Lsg. enthält Phenylhydrazin. — Wird II mit Eg. allein gekocht, so wird die rote Lsg. rotbraun. W. fällt einen bräunlichen Nd., aus Bzl. + PAe. F. 136°. Ausbeute sehr gering. Die Lsg. enthält wieder Phenylhydrazin. Gleiches Resultat bei Zusatz von etwas HCl. Die Verb. 136° geht in Eg. auf Zusatz von Zinkstaub in obige Verb. $C_{28}H_{20}O_2$ über. (Monatsh. Chem. 53/54. 485—92. Okt. 1929. Wien, Univ.)

LINDENBAUM.

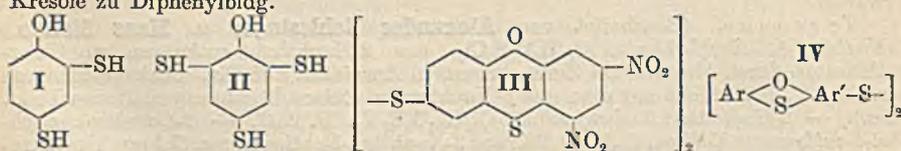
Jakob Pollak, Erich Gebauer-Füllnegg und Eugen Blumenstock-Halward, Zur Kenntnis der β -Naphtholdisulfochloride. (Vgl. C. 1928. II. 1775.) Die Einw. von Chlorsulfonsäure auf β -Naphthol lieferte in der Hauptsache 2 isomere Naphtholdisulfochloride (l. c.), deren eines bereits damals als 2-Naphthol-1,6-disulfochlorid erkannt wurde. Dem zweiten kommt die Konst. des 2-Naphthol-1,5-disulfochlorids zu. Denn es konnte aus 2-Naphthol-5-sulfosäure sowie aus 2-carbäthoxynaphthol-5-sulfosäurem Kalium u. Chlorsulfonsäure erhalten werden, wodurch dem einen Sulforest die Stellung 5 nachgewiesen wird. Dem zweiten Sulforest muß die Stellung 1 zugewiesen werden, da er durch konz. HCl abspaltbar ist, was nur bei der Sulfogruppe in Stellung 1 möglich ist. Außerdem konnte die als Spaltstück erhaltene 2-Naphtholmonosulfosäure durch Carbäthoxylieren u. Behandeln mit PCl_5 in das 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfochlorid übergeführt werden, das auch aus 2-Naphthol-5-sulfosäure erhalten wurde. Dieser Konst. entspricht auch das Verh. bei der Kuppelung der alkal. Lsg. des Anilids (Vgl. POLLACK u. Mitarbeiter, C. 1929. I. 242). — Ein weiteres 2-Naphtholdisulfochlorid erhielten Vff. durch längere Einw. von Chlorsulfonsäure auf 2-Naphthol-7-sulfosäure. Es wurde als 2-Naphthol-1,7-disulfochlorid erkannt. 2-Naphthol-5-monosulfosäure, 2-Naphthol-6-monosulfosäure u. 2-Naphthol-7-monosulfosäure lassen sich (nach D. R. P. 77956) in Kaliumsalze der entsprechenden Naphtholdisulfosäuren überführen durch Sulfurierung mittels Chlorsulfonsäure u. Verseifung. Energ. Einw. von Chlorsulfonsäure auf diese Salze bildet die Naphtholdisulfochloride zurück. — Einw. von Chlorsulfonsäure auf 2-Naphthol-4-sulfosäure liefert ein Chlorierungsprod., dessen Struktur noch ungeklärt ist u. das Vff. in ein 2-Naphtholdisulfanilid überführten. Im Gegensatz zu den anderen Fällen wird hier, nach ARMSTRONG u. WYNNE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. R. 718), der zweite Sulforest nicht in 1-Stellung erwartet.

Versuche. (Bearbeitet von **Alexander Schlesinger** u. **Hans Stehno**.) 2-Naphthol-1,5-disulfochlorid, $C_{10}H_6O_5S_2Cl_2$, aus 2-Naphthol-5-sulfosäure u. Chlorsulfonsäure durch Mischen bei Zimmertemp. u. Ausgießen auf Eis. Umkrystallisieren aus CS_2 ; F. 177°, ident mit dem aus β -Naphthol u. Chlorsulfonsäure erhaltenen Prod. (l. c.). — 2-Naphthol-1,5-disulfanilid, $C_{20}H_{18}O_5S_2N_2$, F. 231°. — 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfosäures Kalium, $C_{13}H_{11}O_6SK$, aus 2-Naphthol-5-sulfosäure u. Chlorkohlensäureäthylester in alkal. Lsg. — 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfochlorid, $C_{11}H_9O_5ClS$, aus vorst. Verb. u. der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure, 18 Stdn. bei Zimmertemp. Umkrystallisieren aus CS_2 ; F. 101°, oder aus 2-Naphthol-1,5-disulfochlorid durch Verseifen mit Salzsäure, Schütteln der stark alkal. gemachten Lsg. mit Chlorkohlensäureäthylester, Erhitzen mit PCl_5 im Ölbad auf 130—140°, Ausgießen auf Eis u. Umkrystallisieren aus CS_2 ; F. 101°; Mischprobe: keine Depression. Spaltet bei Behandlung mit Salzsäure die Sulfogruppe nicht ab. — 2-Naphthol-1,5-disulfanilid, $C_{22}H_{18}O_5S_2N_2$, aus 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfosäurem Kalium u. der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure; nach 2tägigem Stehen wird das abgeschiedene Disulfochlorid in das Anilid übergeführt; vgl. vorst. Verss. — 2-Naphthol-5-sulfanilid, $C_{16}H_{13}O_5SN$, aus 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfochlorid u. Anilin beim Erhitzen in äth. Lsg. u. Verseifen des so erhaltenen 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfanilids $C_{13}H_{11}O_5SN$, mittels alkoh. Lauge; umkrystallisieren aus verd. A. F. 186°.

2-Naphthol-1,7-disulfochlorid, $C_{10}H_6O_5Cl_2S_2$, aus 2-Naphthol-7-sulfosäure u. Chlor-

sulfonsäure; umkrystallisieren aus CS_2 ; F. 169°. — *2-Naphthol-1,7-disulfanilid*, $C_{22}H_{18}O_5S_2N_2$, aus vorst. Verb. auf üblichem Wege. Umkrystallisieren aus verd. Essigsäure; F. 233°; kuppelt mit diazotierten Basen nur sehr schwach. — *Tribariumsalz der 2-Naphthol-1,7-disulfosäure*, $C_{20}H_{10}S_4O_{14}Ba_3$, aus 2-Naphthol-7-sulfosäure u. Chlorsulfonsäure, Neutralisation des Gemisches mit Kalkmilch, Umsetzung mit Kaliumcarbonat (nach D. R. P. 77956) u. Überführung in das Bariumsalz (analog für 2-Naphthol-6- bzw. -5-sulfosäure). — *Trikaliumsalz der 2-Naphthol-1,7-disulfosäure* $C_{10}H_7S_2O_7K_3$, aus 2-Naphthol-1,7-disulfoclorid u. alkoh. Kalilauge bei 2-std. Kochen. Umkrystallisieren aus verd. A.; Umsetzung mit Chlorsulfonsäure liefert das Chlorid zurück (analog für 2-Naphthol-1,6- bzw. -1,5-disulfoclorid). — *2-Naphthol-1,7- u. 1,5-disulfosäure* kuppeln mit p-Nitrobenzoldiazoniumchloridsg., wenn man ihre Salze 2 Min. mit verd. Salzsäure kocht u. dann mit Soda übersätt., unter Bldg. orangeroter Farbstoffe. — *2-Naphthol-1,6-disulfosäure* kuppelte bei analoger Behandlung nicht, wohl aber nach 2-minütigem Kochen mit konz. Säure. — *2-Naphtholdisulfanilid* $C_{22}H_{18}O_5S_2N_2$, aus 2-Naphthol-4-sulfosäure u. Chlorsulfonsäure bei 8-tägigem Stehen bei Zimmertemp., ein gießen in konz. Salzsäure; kein krystallisierendes Prod.; das amorphe Prod. wurde in das Anilid übergeführt. Umkrystallisieren aus A. u. Bzl.; F. 290°; Prod. kuppelt mit Diazokomponenten. (Monatsh. Chem. 53/54. 83—89. Okt. 1929. Wien, Univ.) A. HOFFM.

Jakob Pollak und Eugen Riesz, Über Oxythiophenole. II. (Dritte Mitt. zur Kenntnis der Schwefelfarbstoffe.) (I. vgl. C. 1929. I. 239.) Vff. führen Phenoldi- u. -trisulfoclorid in die entsprechenden Mercaptane I u. II über. I konnte nicht rein erhalten werden u. wurde durch sein Bleisalz, *Tribenzoyl-* u. *Dipikrylderiv.* charakterisiert. Mit Dimethylsulfat entsteht ein *Disulfid*, während die zweite SH- u. die OH-Gruppe substituiert werden. Das *Dipikrylderiv.* geht mit alkoh. Lauge in ein *Dinitrophenoxthindisulfid* (III) über. Das noch empfindlichere Prod. II wurde ebenfalls nicht rein erhalten u. als *Tetabenzoyl-* u. *Tripikrylderiv.* identifiziert. Vff. stellten fest, daß die *Mercaptophenole* (I u. II) ebenso wie früher erhaltene Mercaptokresole (l. c.) geeignet sind, die Katanole (C. 1923. II. 337. 1925. I. 1261. II. 771. 1928. I. 119) als Baumwollbeizmassen für bas. Farbstoffe zu ersetzen. Es gelang ferner, aus p-Mercaptotoluol u. o- u. m-Dimercaptokresol nach ZINCKE (LIEBIG'S ANN. 391 [1912]. 65) durch Einleiten von Chlor in ihre Lsgg. in konz. Salzsäure *p-Toluolsulfoclorid* bzw. o- u. m-Kresoldisulfoclorid herzustellen. Die Anwendung dieser Methode auf die bekannten *Phenoxthindisulfide* (IV) u. auf Schwefelfarbstoffe, durch Schwefel-Schwefelalkalischmelze von o- u. m-Kresol dargestellt, ergab in beiden Fällen ident. Disulfocloride. Vff. betrachten daher IV als Schwefelfarbstoffmodelle; die Bldg. von Kresolschwefelfarbstoffen verläuft danach zunächst über Phenoxthinringe, die mit mehr Schwefel Disulfidbrücken bilden. Mit Phenol entsteht bei der Schwefel-Schwefelalkalischmelze kein Schwefelfarbstoff. Dieses Phenolschwefelungsprod. liefert bei der Chlorierung *4,4'-Diphenyldisulfoclorid*, das auch aus Diphenyl u. Chlorsulfonsäure erhalten wurde. Die Schwefel-Schwefelalkalischmelze von Phenol führt also im Gegensatz zu der der Kresole zu Diphenylbldg.

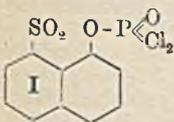


Versuche. Bearbeitet von **Alexander Nadel, Robert Braun u. Paul Pollak.** *Dimercaptophenol* (I) $C_6H_6OS_2$, aus Phenol-2,4-disulfoclorid in äth. Lsgg., Zink u. Salzsäure; gelblich gefärbte M. — *Tribenzoyldimercaptophenol*, $C_{27}H_{18}O_4S_2$, aus vorst. Verb., in KOH gel., u. Benzoylchlorid; Krystalle aus Bzn.; F. 96°; l. in den meisten organ. Lösungsmm. — *Dipikryldimercaptophenol*, $C_{18}H_8O_4N_6S_2$, aus Verb. I, in A. gel. u. Pikrylchlorid, 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Orangefarbige Nadeln; umkrystallisiert aus Eg.; F. 155°; swl. in den meisten organ. Lösungsmm. — *Disulfid des 6-Mercapto-2,4-dinitrobenzophenoxthins* (III), $C_{22}H_{10}O_{10}N_4S_4$, aus vorst. Verb., in A. gel. u. alkoh. KOH. Roter Nd., swl. in organ. Lösungsmm. Feine Nadeln aus viel Eg.; mit Na_2S entsteht eine Lsg., die Baumwolle schwach braunrot echt anfärbt. — *Di-(methoxymethylenmercapto)-phenyldisulfid*, $C_{16}H_{18}O_6S_4$, aus Verb. I in konz. alkal. Lsg. u. Dimethylsulfat. Blättchen aus A., die sich bei 77—90° verändern u. bei ca. 200° vollständig schmelzen. — *Di-(methylmercapto)-anisol*, $C_9H_{12}OS_2$, aus Dimercaptoanisol (GEBAUER-FÜLLNEGG u. MEISSNER, C. 1928. II. 1322) u. Dimethylsulfat; Krystalle

aus A., F. 38—39°; ll. in A. u. Essigäther. — *Di-(acetylmercapto)-anisol*, $C_{11}H_{12}O_3S_2$, F. 62°, Krystalle aus A. — *Di-(carbäthoxymercapto)-anisol*, $C_{13}H_{16}O_5S_2$, F. 30—32° Krystalle aus Bzl. — *Di-(carboxymethylmercapto)-anisol*, $C_{11}H_{12}O_5S_2$; F. 142—144°; Krystalle aus W, ll. in Essigäther, wl. in A. u. Eg. — *Di-(pikrylmercapto)-anisol*, $C_{19}H_{10}O_3S_2$, F. 190—194°, Krystalle aus Bzl. — *Trimercaptophenol (II)*, $C_6H_6OS_3$, aus Phenol-2,4,6-trisulfochlorid in äth. Lsg., Zink u. HCl; gelbbraunes, halbf. Prod. — *Tetrabenzoyltrimercaptophenol*, $C_{34}H_{22}O_5S_3$, aus vorst. Verb., in KOH gel., u. Benzoylchlorid; Krystalle aus Lsg.; F. 132°. — *Tripikrylmercaptophenol*, $C_{24}H_9O_{19}N_3S_3$, aus Verb. II in A. gel. u. Pikrylchlorid; rötliche Krystalle aus Eg., die zwischen 150 u. 160° verpuffen ohne F. — *Beizversuche*: Verb. I wurde in der berechneten Menge Alkali gel., in dieser Lsg. wurde Baumwollgarn 2 Stdn. lang gekocht, dann wurde mit 3% „Brilliantgrün krystall.“ bei 60—70° gefärbt; schöne, grüne, alkalibeständige Färbung. Farbton analog dem mit Katanol-W. erzielten. Verb. II u. Dimercapto-o-kresol ergaben ähnliche Resultate; Dimercapto-m-kresol ist weniger geeignet. Verss. mit n. mehrwertigen Phenolen u. Thiophenolen verliefen negativ. — *p-Toluolsulfochlorid*, $C_7H_7O_2ClS$, aus p-Mercaptotoluol, in Alkali gel. u. mittels konz. HCl zur Suspension ausgefällt, durch Einleiten von Chlorgas. Krystalle aus Bzl., F. 69°. — *o-Kresoldisulfochlorid*, $C_7H_6O_5S_2Cl_2$, 1. aus o-Dimercaptokresol durch analoge Behandlung; 2. aus einem Schwefelfarbstoff, der durch Schwefel-Schwefelalkalischmelze von o-Kresol bereitet wurde, durch Aufnehmen in Schwefelalkali, Versetzen mit konz. HCl u. Einleiten von Chlor. Bräunlicher Nd., erst aus Bzl., dann aus Bzn. umkrystallisiert, F. 85 bis 86°. — *m-Kresoldisulfochlorid*, $C_7H_6O_5S_2Cl_2$, 1. aus m-Dimercaptokresol analog der o-Verb.; 2. aus dem aus m-Kresol bereiteten Schwefelfarbstoff analog der o-Verb.; 3. aus dem Disulfid des 2,4-Dinitro-7-methyl-dibenzophenoxthin-6-mercaptans durch analoge Behandlung wie m-Dimercaptokresol. F. 84—89°. — *Phenoldisulfochlorid*, $C_6H_4O_5S_2Cl_2$, aus dem Disulfid des 2,4-Dinitrodibenzophenoxthin-6-mercaptans analog vorst. Verb. Krystalle aus Bzn., F. 89°. — *4,4'-Diphenyldisulfochlorid*, $C_{12}H_8O_4Cl_2S_2$ aus dem mittels Schwefel-Schwefelalkalischmelze aus Phenol bereiteten Prod. durch Chlorierung in salzsaurer Suspension; Nd., der aus Bzl., dann aus Eg. umkrystallisiert wurde; F. 203°. — *4,4'-Diphenyldisulfanilid*, $C_{21}H_{20}O_4S_2$, F. 234°. (Monatsh. Chem. 53/54. 90—99. Okt. 1929. Wien, Univ.) A. HOFFMANN.

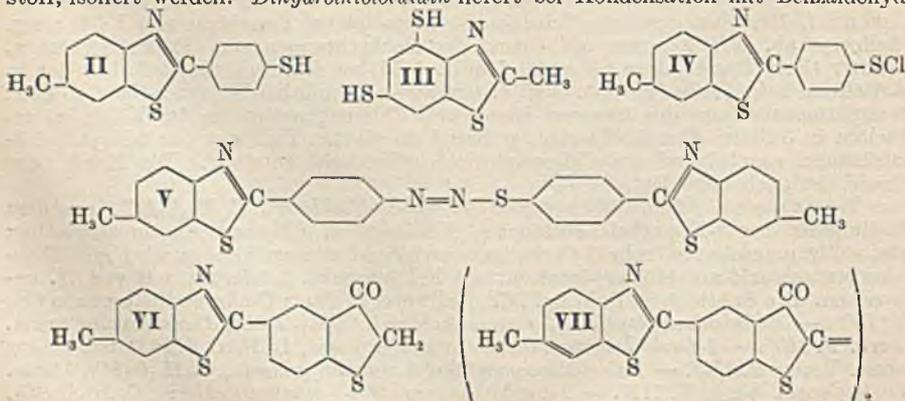
Erich Gebauer-Fülnegg und Andreas Glückmann, *Zur Kenntnis der α -Naphtholsulfosäuren*. Die Einw. von Chlorsulfosäure auf 1-Naphthol hatte ein Di- u. ein Trisulfochlorid geliefert (C. 1928. II. 1772), die als 1-Naphthol-2,4-disulfochlorid bzw. 1-Naphthol-2,4,7-trisulfochlorid aufgefaßt wurden. Diese Ansicht konnten Vff. durchaus bestätigen, ebenso die Entstehung von 1-Naphthol-7-sulfosäure durch Verseifung des Trisulfochlorids. Vff. führten ferner die 1-Naphtholsulfosäuren in die Carbäthoxynaphtholmonosulfochloride u. teilweise auch in die entsprechenden Anilide über. Bei dem Vers. der Darst. des 1-Carbäthoxynaphtholmonosulfanilids wurde statt dessen eine schwefel- u. stickstofffreie Verb. von noch ungeklärter Konst. erhalten. 1-Carbäthoxynaphthol-8-monosulfosaures Kalium gab bei der Umsetzung mit PCl_5 statt des erwarteten Säurechlorids durch Austausch der Carbäthoxylgruppe gegen einen phosphorhaltigen Rest eine Verb., der vielleicht die Formel I zukommt. Das oben genannte Trisulfochlorid spaltet bei Verseifung mit KOH einen Sulforest ab. Vff. kommen auf Grund der Beobachtungen von FRIEDLÄNDER u. LUCHT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30 [1897]. 1460) zu dem Schluß, daß dies der in 4-Stellung befindliche Rest ist. Vff. unterwarfen 1-Naphthol-3- bzw. 5- bzw. 6- bzw. 8-naphtholsulfosäure der längeren Einw. von Chlorsulfosäure in der Kälte, u. erhielten in 3 Fällen Trisulfochloride, während im vierten Fall, aus der 1-Naphthol-3-sulfosäure, anscheinend ein Chlornaphtholdisulfochlorid entstand. Die Konst. der Prodd. ist noch ungeklärt.

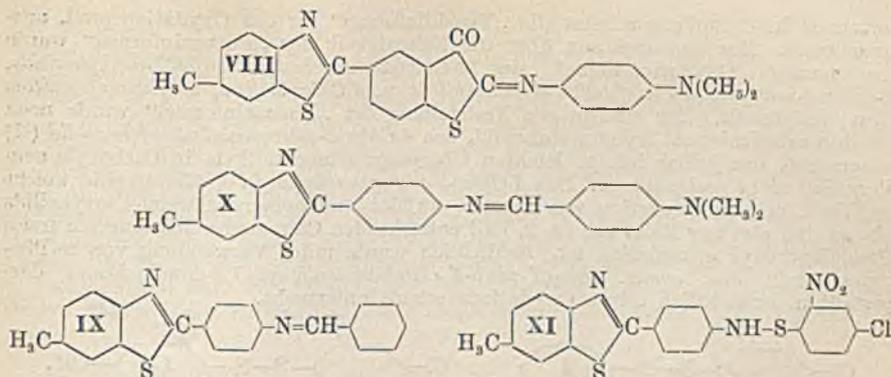
Versuche. 1-Carbäthoxynaphthol-2-monosulfochlorid, $C_{13}H_{11}O_5S_2Cl$, aus dem Kaliumsalz der 1-Naphthol-2-sulfosäure, Kalilauge u. Chlorameisensäureäthylester; die völlig getrocknete, rohe 1-Carbäthoxynaphthol-2-monosulfosäure wird mit Phosphorpentachlorid auf 140° erwärmt, k. mit Eis gemischt, filtriert u. mit viel W. gewaschen. Die Substanz ist ll. in Bzl., CS_2 , schwerer in Bzn.; Umkrystallisieren aus CS_2 F. 130°. — 1-Carbäthoxynaphthol-3-monosulfochlorid, $C_{13}H_{11}O_5S_2Cl$, Darst. analog vorst. Verb. F. 140°. — 1-Carbäthoxynaphthol-5-monosulfochlorid, $C_{13}H_{11}O_5S_2Cl$; Darst. analog vorst. Verb.; F. 174°. — 1-Carbäthoxynaphthol-6-monosulfochlorid, $C_{13}H_{11}O_5S_2Cl$, Darst. analog vorst. Verb. F. 112°. — 1-Carbäthoxynaphthol-7-monosulfochlorid, $C_{12}H_{11}O_5S_2Cl$,



Darst. analog vorst. Verb. F. 105°. — Verb. $C_{10}H_6O_4SCl_3P$ (I), bei dem Vers. der analogen Darst. des 1-Carbäthoxynaphthol-8-monosulfosäurechlorids aus dem Kaliumsalz der Säure u. PCl_5 entsteht I. — 1-Carbäthoxynaphthol-2,7-sulfochlorid, $C_{13}H_{10}O_7S_2Cl_2$, aus 1-Naphthol-2,4,7-trisulfochlorid durch Verseifen mittels Salzsäure, Carbäthoxylieren u. Chlorieren der so erhaltenen 1-Naphtholdisulfosäure; F. 156°. — 1-Carbäthoxynaphthol-5-monosulfanilid, $C_{19}H_{17}O_5SN$, aus dem entsprechenden Sulfochlorid u. Anilin durch Kochen in äth. Lsg. Krystalle aus Bzl., F. 127°. — 1-Carbäthoxynaphthol-6-monosulfanilid, $C_{19}H_{17}O_5SN$, analog vorst. Verb.; F. 140°. — Verb. aus 1-Carbäthoxynaphthol-3-monosulfochlorid u. Anilin; Krystalle aus Bzl., F. 153°; mit KOH entsteht eine S- u. N-freie Substanz; Nadeln aus 30–40°/oig. A. F. 236°. — 1-Naphthol-5-monosulfanilid, $C_{16}H_{13}O_3SN$, aus 1-Carbäthoxynaphthol-5-sulfanilid durch Kochen mit alkoh. KOH am Rückflußkühler. Krystalle aus 30–40°/oig. A. F. 201°. — 1-Naphthol-6-monosulfanilid, $C_{16}H_{13}O_3SN$, Darst. analog vorst. Verb. F. 181° (Zers.). — 1-Naphthol-7-monosulfanilid, $C_{16}H_{13}O_3SN$, Darst. analog vorst. Verb. F. 155°. — 1-Naphthol-2,4,7-trisulfochlorid, $C_{10}H_6O_7S_3Cl_3$, aus den Kaliumsalzen der 1-Naphthol-2- bzw. -4- bzw. -7-monosulfosäure u. Chlorsulfosäure bei mehrwöchigem Stehen bei Zimmertemp.; Krystalle aus Bzl.; F. 174°. — 1-Naphtholtrisulfochloride $C_{16}H_{13}O_3SN$, 1. aus 1-Naphthol-5-sulfosäurem Kalium analog vorst. Verb.; Krystalle aus CS_2 , F. 140°; 2. aus 1-Naphthol-6-sulfosäurem Kalium analog vorst. Verb. Krystalle aus Bzl. u. CS_2 ; F. 203° (Zers.); 3. aus 1-Naphthol-8-sulfosäurem Kalium analog vorst. Verb.; Krystalle aus Bzl. u. CS_2 ; F. 217° (Zers.). — Chlornaphtholdisulfanilid, $C_{22}H_{17}O_5S_2N_2Cl$; aus dem Kaliumsalz der 1-Naphthol-3-sulfosäure u. Chlorsulfosäure scheiden sich bei wochenlangem Stehen keine Krystalle ab. Beim Eintragen der Lsg. in konz. HCl fällt ein grüner Nd., der aus Bzl. umkrystallisiert wurde. Dieses nie ganz reine Prod. wurde in das Anilid übergeführt. Krystalle aus 30–40°/oig. A. F. 250° (Zers.). — Die drei oben beschriebenen 1-Naphtholtrisulfochloride mit unbekannter Stellung der Sulforeste wurden in die entsprechenden 1-Naphtholtrisulfanilide, $C_{22}H_{23}O_5S_3N_3$, übergeführt. 1. Krystalle aus Bzl.; F. 227° (Zers.); ll. in A. u. Eg.; kuppelt mit diazotierten Basen zu rotem Farbstoff; 2. Krystalle aus Bzl.; F. 203° (Zers.); kuppelt gleichfalls; 3. Krystalle aus 30–40°/oig. A. F. 240°; kuppelt wie 1. zu rotem Farbstoff. (Monatsh. Chem. 53/54. 100–10. Okt. 1929. Wien, Univ.) A. HOFFMANN.

Eugen Riesz und Richard Hübsch, Über einige neue Thiazolderivate. Dehydrothiotoluidin liefert beim Diazotieren u. Behandeln mit Kaliumxanthogenat eine Mercaptoverb. II, die schon an der Luft in das Disulfid übergeht. Mit Na_2S entsteht das alkalilösl. Mercaptan II zurück, dessen Lsg. Baumwolle nach Oxydation an der Luft schwach gelb färbt. Vff. führen die Farblosigkeit des Disulfids der früher dargestellten Verb. III (C. 1928. II. 1095) darauf zurück, daß der 2-Substituent des Thiazolringes ein Alkyl-, kein Arylrest war. Chlorierung der Verb. II bzw. des Disulfids liefert ein Schwefelchlorid IV, dessen Anilid gegen Oxydationsmittel beständig ist. Diazotiertes Dehydrothiotoluidin kuppelt mit Verb. II zu einem gelben Thioindiazofarbstoff V. Aus dem Chloressigsäurederiv. der Verb. II entsteht mit Chlorsulfosäure bei tiefer Temp. das Oxythionaphthenderiv. VI, bei höherer Temp. ein Thioindigoderiv. VII. Verb. VI, die sehr empfindlich ist, konnte nur als Anil VIII, als roter bas. Farbstoff, isoliert werden. Dihydrothiotoluidin liefert bei Kondensation mit Benzaldehyd





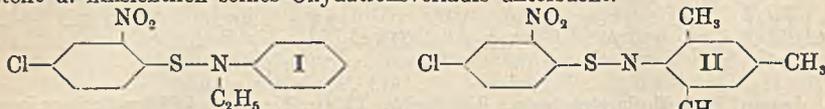
bzw. dessen Dimethylaminoderiv. die *Verbb.* IX u. X; mit 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid entsteht das *Prod.* XI.

V e r s u c h e. 2-(4'-Mercaptophenyl)-6-methylbenzthiazol (II), $C_{11}H_{11}NS_2$, aus Dehydrothiolumidin, in konz. HCl gel., mit W. verd. u. mit $NaNO_2$ diazotiert. Eintragen in sodaalkal. Xanthogenatlszg. unter Zugabe von Cu-Bronze, ansäuern, verseifen des Esters mittels alkoh. KOH u. eintragen der Salzlsg. in HCl; gelber Nd. umkristallisiert aus PAc. F. 167°; *Prod.* ist l. oxydabel. — Disulfid $C_{28}H_{20}N_2S_4$, am besten aus vorst. Verb. in alkoh. Lsg. bei Oxydation mittels H_2O_2 ; gelber Nd., Na_2S wirkt reduzierend. — 2-(4'-Acetylmercaptophenyl)-6-methylbenzthiazol, $C_{16}H_{13}ONS_2$, aus II u. Essigsäureanhydrid. Krystalle aus A. F. 198°. — 2-(4'-Benzoylmercaptophenyl)-6-methylbenzthiazol, $C_{21}H_{15}ONS_2$, aus II, Benzoylchlorid u. KOH; Krystalle aus Bzl. F. 253°. — 2-(4'-Methylmercaptophenyl)-6-methylbenzthiazol, $C_{15}H_{13}NS_2$, aus II, Dimethylsulfat u. KOH; Krystalle aus A. F. 186°. — 2-(4'-Carbäthoxymethylmercaptophenyl)-6-methylbenzthiazol, $C_{16}H_{13}O_2NS_2$, aus der in der NaOH gel. Verb. II u. monochloressigsäurem Natrium am Rückflußkühler. Hellgelbe Nadeln aus verd. A. F. 233°; l. in A., unl. in W. — 2-(Phenyl-4-schwefelchlorid)-6-methylbenzthiazol (IV), $C_{14}H_{10}NS_2Cl$, aus der Suspension des Mercaptans II bzw. des Disulfids in Chlf. durch Einleiten von Cl u. Eindampfen des Gelösten. Krystalle aus Eg., F. 162°; ll. in Chlf. u. CS_2 , wl. in A. — 2-(Phenyl-4-schwefelanilid)-6-methylbenzthiazol, $C_{20}H_{16}N_2S_2$, aus der in A. gel. vorst. Verb. IV u. Anilin. Krystallisiert in gelben Nadeln, F. 278°, unl. in W., beständig gegen Oxydationsmittel. — Verb. V, $C_{22}H_{20}N_4S_3$ aus diazotiertem Dehydrothiolumidin u. Verb. II in alkal. Lsg.; gelber Farbstoff. — Thioindigoderiv. VII, $C_{22}H_{16}N_2O_2S_4$, aus dem Chloressigsäurederiv. der Verb. II u. Chlorsulfonsäure bei 90°. Rotvioletter Farbstoff; mit Natriumhydrosulfid u. Lauge: gelbe Küpe. — Oxythionaphthenderiv. VI, $C_{16}H_{11}NOS_2$, wie vorst. Verb., bei -10° ; sehr leicht oxydierbar; nicht rein gewonnen. — 2-[6'-Oxythionaphthen-5'-(4'-dimethylamino)anil]-6-methylbenzthiazol (VIII), $C_{21}H_{19}ON_3S_2$, aus vorst. Verb. in alkal. Lsg. u. Nitrosodimethylanilin in A.; rötlichgelbe Blättchen aus A.; F. über 300°; tannierte Baumwolle wird von der in Essigsäure gel. Verb. rot gefärbt. — 2-(4'-Benzalamidophenyl)-6-methylbenzthiazol (IX), $C_{21}H_{16}N_2S_2$, aus Dehydrothiolumidin I u. Benzaldehyd, 2 Stdn. bei 90°; braune Schmelze; Krystalle aus A., F. 158°. — 2-(4'-Dimethylamidobenzal-4'-amidophenyl)-6-methylbenzthiazol (X), $C_{22}H_{21}N_3S_2$, aus Dehydrothiolumidin u. Dimethylaminobenzaldehyd in A. 4 Stdn. am Wasserbad. Verb. in der Hitze rot, in der Kälte gelb. Lsg. in Säuren rot. Krystalle aus CCl_4 , F. 218°; ll. in Bzl., Chlf., Aceton, wl. in Bzn., Ä., CS_2 ; tannierte Baumwolle wird orange gefärbt. — 2-(4'-Chlor-2'-nitrophenylschwefel-4'-aminophenyl)-6-methylbenzthiazol (XI), $C_{20}H_{14}O_2N_3S_2Cl$, aus Dehydrothiolumidin u. 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid in äth. Lsg. Rötlichgelbe Nadeln aus Eg., F. ca. 300°. (Monatsh. Chem. 53/54. 111—18. Okt. 1929. Wien, Univ.)

A. HOFFMANN.

Erich Gebauer-Fülnegg und Eugen Riesz, Über den Oxydationsverlauf bei Arylschwefelarylyden. III. (II. vgl. C. 1928. II. 998.) In Fortsetzung der Unters. über Oxydation von Arylschwefelarylyden ergab das 4-Chlor-2-nitrophenylschwefeläthylanilid (I) infolge Fehlens des freien Imino-H einen anderen Oxydationsverlauf. Da das 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-4'-chloranilid u. 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-4'-methylanilid sich analog oxydieren ließen wie die Arylschwefelarylyde mit unsubstitu-

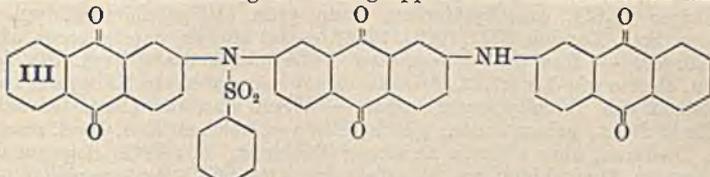
iertem H in 4'-Stellung scheint die „Benzidinformel“ für das Oxydationsprod. ausgeschlossen. Zur Entscheidung über die Zulässigkeit der „Phenazinformel“ wurde der analoge Oxydationsablauf des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-2'-methylanylids, 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-2',4'-dichloranylids u. 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelanylids (l. c.) festgestellt. Zur eindeutigen Feststellung der „Phenazinformel“ wurde noch ein di-o-substituiertes Arylschwefelarylid, das 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelmesidid (II) untersucht, das jedoch infolge leichten Übergangs seiner Methylene in Carboxyle zum Vergleich nicht geeignet war. Das 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-4'-äthoxyanylid weicht im Verh. bei der Oxydation von dem des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-4'-oxyanylids ab, so daß also zur Bldg. der im 2. Fall entstehenden Chinonschwefelimine ein freies Phenolhydroxyl erforderlich ist. Schließlich wurde unter Verwendung von m-Phenylendiamin das *symm. Bis-(2'-nitro-4'-chlorbenzolsulfenyl)-1,3-diaminobenzol* dargestellt u. hinsichtlich seines Oxydationsverlaufs untersucht.



Versuche. 4-Chlor-2-nitrophenylschwefeläthylanylid, $C_{14}H_{13}O_2SN_2Cl$ (I). Umsetzung von Äthylanilin u. 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid (III) in Ä., zuletzt in der Wärme. Die von Äthylanilinchlorhydrat befreite u. stark eingeeigte Fl. erstarrt in der Kälte zu roten Krystallen, F. aus PAe., 74°. Bei energischer Oxydation von I in sd. Eg. mit tropfenweise zugesetztem sd. Perhydrol ergab sich nach Eingießen in W. ein brauner, nicht krystallisierender Nd., der aus Chlf.-Lsg. mit PAe. umgefällt wurde (Zers.-Punkt 110—120°), vermutlich das 4-Chlor-2-nitrophenylsulföthylanylid, $C_{14}H_{13}O_2SN_2Cl$, dessen einwandfreie Identifizierung mit der aus 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfochlorid u. Äthylanilin synthetisch gewonnenen Verb. (vgl. RIESZ, C. 1929. I. 239) vom F. 122°, nicht gelang. — 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-4'-chloranylid, $C_{12}H_9O_2SN_2Cl$. Aus p-Chloranilin u. III in Ä. bei Zimmertemp. Braunrote Blättchen, F. aus Bzn. 172°. — 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-4'-methylanylid, $C_{13}H_{11}O_2SN_2Cl$. Einstdg. Erwärmen von p-Toluidin u. III in Bzl. Rote Krystalle aus Bzn., F. 137°. — 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-2'-methylanylid, $C_{13}H_{11}O_2SN_2Cl$. Kurzes Erwärmen von o-Toluidin u. III in Bzl. u. Krystallisation des Bzl.-Rückstands aus Bzn.; hellgelbe Krystalle, F. 123°. — 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-2',4'-dichloranylid, $C_{12}H_7O_2SN_2Cl_2$. Aus 2,4-Dichloranilin u. III in Ä. unter Erwärmen. Krystallisation des Ä.-Rückstandes aus PAe., goldgelbe Nadeln, F. 154°. Die vier zuletzt angeführten Arylschwefelarylide ergaben bei Oxydation mit H_2O_2 in der bei I beschriebenen Weise braunschwarze, nicht krystallisierende Ndd. von analogem Verh. wie die früher beschriebenen Oxydationsprodd. — Die Kondensation von Trichlor(Tribrom)anilin bzw. 2,4-Dichlor-1-naphthylamin mit III mißlang, wohl infolge herabgesetzter Basizität der Amine bzw. ster. Hinderung. — 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-1'-naphthalid, $C_{16}H_{11}O_2SN_2Cl$. 2std. Erwärmen von III mit α -Naphthylamin in Ä. Rote Krystalle aus A., F. 180°. — 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-2'-naphthalid, $C_{16}H_{11}O_2SN_2Cl$. Braunrote Krystalle, F. aus A. 176°. Die analoge Oxydation dieser beiden Naphthalide ergab dunkle, nicht krystallisierende Prodd. — 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelmesidid, $C_{15}H_{13}O_2SN_2Cl$ (II). Aus Mesidin u. III in Ä. oder Bzl. unter Erwärmen. Krystallisation des Ä.-Rückstandes aus Bzn., goldgelbe Nadeln, F. 178°. Bei der Oxydation ergaben sich in W. l. Prodd. — 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-4'-äthoxyanylid, $C_{14}H_{13}O_3SN_2Cl$, 2std. Erwärmen von III u. p-Phenetidin in Ä. u. Krystallisation des Ä.-Rückstandes aus PAe., rote Krystalle, F. 86°. Die Oxydation mit H_2O_2 ergab ein dunkles, amorphes Pulver, das durch Fällung aus Chlf.-Lsg. mit Bzn. gereinigt wurde. — *Symm. Bis-(2'-nitro-4'-chlorbenzolsulfenyl)-1,3-diaminobenzol*, $C_{18}H_{15}O_4S_2N_4Cl_2$. 1std. Erhitzen von III u. m-Phenylendiamin in Ä. am W.-Bad; braunrotes, amorphes Pulver durch Fällung der alkoh. Lsg. des Ä.-Rückstandes mit W., Zers. zwischen 70—80°. Durch Oxydation mit H_2O_2 in der Wärme wurde ein schwarzbraunes Prod. erhalten, das aus Chlf.-Lsg. mit PAe. umgefällt wurde. (Monatsh. Chem. 52. 365—71. Okt. 1929. Wien, Univ.) HERZOG.

Eugen Riesz und Rudolf Feiks, Über die Einwirkung von aromatischen Sulfochloriden auf β -Aminoanthrachinon. (Zur Kenntnis einiger neuer Küpenfarbstoffe.) (Vgl. C. 1929. I. 237.) Vff. versuchen die Konst. des bei Einw. von p-Toluolsulfochlorid (I) auf β -Aminoanthrachinon (II) nach TRUTTWIN (C. 1923. I. 836) entstehenden alkaliunl. Küpenfarbstoffes aufzuklären. Nach besonderer Reinigung dieses Prod. er-

gibt sich auf Grund der N- u. S-Werte die empir. Formel $C_{49}H_{28}O_8SN_2$, aus welcher auf die Konst. III geschlossen wird, die auch durch den Nachweis von *toluolsulfonsaurem Ammon* (Abspaltung von 1 Mol. NH_3 aus 3 Moll. II) gestützt wird. Der Küpenfarbstoffcharakter von III wird auf die Dianthrimidldg. zurückgeführt. Die analoge Kondensation von II mit verschiedenen substituierten Polysulfochloriden ergab beim *Benzoltrisulfochlorid* (vgl. JACKSON u. WING, Amer. Chem. Journ. 9 [1888] 319) einen Baumwolle aus der Küpe gelb färbenden, beim *m-Xyloldisulfochlorid* (vgl. J. POLLAK u. LUSTIG, LIEBIGS Ann. 433 [1923] 191) einen auf Baumwolle grau aufziehenden, beim Anilintrisulfochlorid (vgl. LUSTIG u. KATSCHER, C. 1927. II. 1023) u. *m-Kresolsulfonyldisulfochlorid* (vgl. J. POLLAK u. GEBAUER-FÜLNEGG, C. 1926. II. 22) einen gelbbraunen u. beim *o-Kresolsulfonyldisulfochlorid* (l. c.) einen Baumwolle in blaugrauen Tönen anfärbenden Küpenfarbstoff. Die Farbstoffe weisen hohe Seifen- u. Lichtechtheit auf. Die Häufung von Methylgruppen bedingt eine Vertiefung der Farbe, während die Vermehrung der Sulfogruppen ohne nennenswerten Einfluß ist.



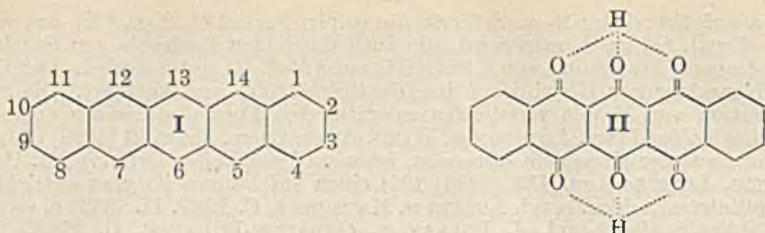
Versuche. 8std. Erhitzen von II nach TRUTWIN (l. c.) in Nitroblz. im Dampfstrom. Im eingengten Filtrat des Rückstandes *p-toluolsulfonsaures Ammon*. Auskochen des Rückstandes mit KOH; aus der roten Lsg. scheidet sich beim Ansäuern das von ULLMANN u. MEDENWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. 46 [1913] 1800) beschriebene *p-Toluolsulfo-2-aminoanthrachinon* (IV), F. aus Eg. ca. 289°, ab. Der verbleibende Rückstand wurde durch wiederholte Ausfällung aus Chlf.-Lsg. mit Bzn. gereinigt. Die Verb. III, $C_{49}H_{28}O_8SN_2$, Zers.-Punkt 310—320°, färbt aus orangeroter Küpe Baumwolle in waschechten, violettbraunen Tönen an. Bei Kondensation von II mit I nach ULLMANN u. MEDENWALD (l. c.) entsteht neben IV gleichfalls die im alkalial. Rückstand verbleibende Verb. III. (Monatsh. Chem. 52. 372—76. Okt. 1929. Wien, Univ.) HERZOG.

Eugen Blumenstock-Halward und Eugen Riesz, *Notiz über das Trimercaptob-naphthol*. (Vgl. C. 1928. II. 2357.) Das durch Red. von 2-Oxynaphthalintrisulfochlorid (I) entstehende, überaus leicht oxydable 2-Oxytrimercaptanaphthalin (II) konnte durch das Pb-Salz u. Tripikrat charakterisiert werden. Durch reduzierende Acetylierung von I ergab sich das 2-Acetoxytriacylmercaptanaphthalin.

Versuche (mitbearbeitet von Paul G. Bum). Pb-Salz des 2-Oxytrimercaptanaphthalins, $(C_{10}H_7OS_3)_2Pb$. Red. von I in Acetonlsg. mit Zn-Staub unter allmählichem Zusatz von konz. HCl am W.-Bad. Nach rascher Filtration Eingießen in W., Extraktion des gelben II mit Ä., Zusatz von A., Entfernung des Ä. im N-Strom u. Fällung mit Pb-Acetat. Wiederholtes Auskochen des Pb-Mercaptides, das durch geringe Mengen vom Oxydationsprod. verunreinigt ist, mit W. — Tripikrylmercapto-2-naphthol, $C_{28}H_{11}O_{19}S_3N_3$. Fällung obiger alkoh. Lsg. von II mit Pikrylchlorid in Ggw. von Na-Acetat unter Erwärmen. Das gelbe, beim Erhitzen verpuffende Prod. wird durch Ausfällung aus Acetonlsg. mit PÄe. gereinigt. — Acetoxytriacylmercaptanaphthalin, $C_{18}H_{16}O_5S_3$. Allmähliches Eintragen von I in ein Gemisch von Zn-Staub Acetanhydrid, Eg. u. geschmolzenes Na-Acetat, 4 Stdn. zum Sd. erhitzen u. nach neuerlicher Zugabe von Zn h. filtrieren. Fällung des Filtrates mit k. W. (eventuelle Ausätherung). Weiße Krystalle aus Bzl.-Bzn., F. 134°. (Monatsh. Chem. 52. 377—78. Okt. 1929. Wien, Univ.) HERZOG.

Ernst Philippi, *Zur Kenntnis der linearen Pentacenreihe*. XIII. Nomenklatur, Strukturfragen. (XII. vgl. C. 1928. II. 1088.) Die Bezeichnung *lin. Dinaphthanthren* ändert Vf. unter Zustimmung von R. SCHOLL, J. HOUBEN u. DE DIESBACH in *lin. Pentacen* (I) um.

lin-Pentacen, $C_{22}H_{14}$ (I), Bldg. aus Tetrahydropentacen durch Dest. im luftfreien CO_2 -Strom über Cu-Wolle; rote bis violette Krystalle, z. T. ll. in h. Bzl. farblos, dem Bzl. violette Fluoreszenz erteilend, z. T. langsamer l. unter intensiver Rotfärbung; die Rotfärbung verschwindet bei Abkühlung; Abscheidung eines fast farblosen, schwach gelblichen Körpers; l. in Chlf., im durchfallenden Licht olivgrün, im auffallenden



braune Färbung; Krystalle, F. 270—271°. — Analysen stimmen nur gut unmittelbar nach der Darst.; bei längerem Aufbewahren nimmt C-Geh. ab, H-Geh. zu, ohne daß Oxydation stattfindet; dabei leichte Gelbfärbung, Zers. oberhalb 285°, F. unscharf ca. 300°; Farbrk. mit H_2SO_4 hellgelb, dann braunorange, schließlich olivgrün, mit nitrosylhaltiger H_2SO_4 amethystfarben, dann grün (*Dihydrokörper?*, vgl. MILLS, Journ. chem. Soc., London 101 [1912]. 2204). — Ist also ein darstellbarer, aber nicht stabiler Körper. — Das *6,13-Monochinon* ist durchaus stabil (vgl. die folgenden Arbeiten) u. ebenso wie das *5,7,12,14-Dichinon* gewissermaßen ein Haltepunkt am Wege der Oxydation des Tetrahydropentacens. — Wenn man die Chromsäureoxydation bis zum Ende führt, gelangt man, gleichgültig von welchem Red.-Prod. man ausgeht stets zum Dichinon, aber niemals zu einem Trichinon. Mit $FeCl_3$ dagegen resultiert nicht ein asymm. Monochinon, sondern stets das symm. *6,13-Pentacenchinon*. — Nacharbeitung der Arbeiten von RUSSIG u. HARTENSTEIN (vgl. Diss. Jena 1892 u. Journ. prakt. Chem. 62 [1900]. 44) ergab, daß ein *Trichinon* nicht existiert; es handelt sich um ein *Dioxydichinon*, für das Vf. die Konst. II annimmt; läßt sich nicht zum Trichinon oxydieren, ist sehr widerstandsfähig bei der Red. — Beim lin. Pentaceneringsystem ist also immer dann Stabilität zu erwarten, wenn es sich um ein Dihydro- oder Tetrahydroderiv., bzw. ein Mono- oder Dichinonderiv. handelt; I selbst ist instabil, ein Hexahydroderiv. existiert nicht. — Bei energischer Red. eines Dinitrodichinons resultierte ein vollständig *aushydrirtes Pentacen* $C_{22}H_{24}$, F. 227°. (Monatsh. Chem. 53/54. 638—42. Okt. 1929.)

BUSCH.

Franz Hernler und Karl Schnürch, *Zur Kenntnis der linearen Pentacenerreihe*. XIV. *Das Pentacenchinon-6,13*. (XIII. vgl. vorst. Ref.). Eine Nachprüfung der Verss. von MILLS u. MILLS (Journ. chem. Soc., London 101 [1912]. 2194) zeigte, daß bei der Oxydation von Tetrahydropentacens mit $FeCl_3$ (20-fache Menge) in sd. Eg. das *Pentacenchinon-6,13*, $C_{22}H_{12}O_2$ entsteht, dem noch kleine Mengen von Dichinon beigemischt sind; die Oxydation des Pentacens selbst ging schwerer von statten, erst mit $FeCl_3$ in größerem Überschuß wurde einheitliches Monochinon erhalten. — Das von SEKA u. SEKORA (C. 1928. II. 1086) durch Red. des Dichinons mit Zn-Staub u. NH_3 erhaltene Prod. ergab mit der 25-fachen Menge $FeCl_3$ die besten Resultate: Das so gewonnene reine *Pentacenchinon-6,13* zeigte aus Pyridin F. 384°, nach dem Sublimieren F. 382° (sehr scharf, unkor.); F. 393° (korr.). (Monatsh. Chem. 53/54. 643—45. Okt. 1929.)

BUSCH.

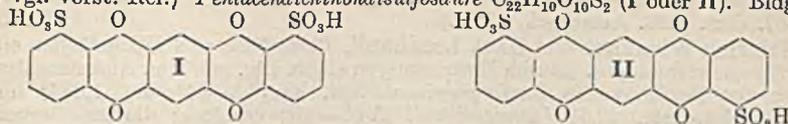
Franz Hernler und Otto Sommer, *Zur Kenntnis der linearen Pentacenerreihe*. XV. *Das 6,13-Dioxympentacendichinon-5,7,12,14*. (XIV. vgl. vorst. Ref.) Die Wiederholung der Arbeiten von RUSSIG u. HARTENSTEIN (vgl. l. c. in Abhdlg. XIII) ergab: Die Angaben über Darst. der 1,4-Dioxy-naphthalin-2-carbonsäure u. ihr Verh. bei der Rufikondensation mit H_2SO_4 bestehen zu Recht. Über die Konst. des Pentacenderiv. vgl. Abhdlg. XIII. — Die Wahrscheinlichkeit der Existenz des von RUSSIG vermuteten Tetraoxymonochinons ist gering. — Nitrierungsverss. mit dem Dioxydichinon ergaben nur schwach N-haltige Substanzen, bei Forcierung der Nitrierung entstanden in W. l. Spaltprodd. — Mit CrO_3 resultierten unverändertes Dioxydichinon u. Spaltprodd. — Das Dioxydichinon entspricht in seinen Bindungsverhältnissen dem Dichinon, ähnelt diesem an Stabilität, kommt ihm aber oxydativen Einflüssen gegenüber nicht ganz gleich.

Versuche. α -Naphthohydrochinoncarbonsäure-2, Bldg. aus dem α -Naphthohydrochinon + K-Alkoholat erhaltenen Di-K-Salz mit CO_2 im Überschuß bei 200° u. 50—60 Atmosphären Druck; F. 185°; der Rückstand ist Dioxympentacendichinon. — Die Rufikondensation mit der 6,5-fachen Menge H_2SO_4 (D. 1,84) bei Zimmertemp. (2—2½ Tage) ergab *6,13-Dioxympentacendichinon-5,7,12,14*, $C_{22}H_{10}O_4$; aus Nitrobzl., F. 424° (korr.); nach ZEREWITNOFF wurden 2 OH-Gruppen bestimmt. — *Diacetyl-*

deriv. $C_{22}H_8O_6(OC \cdot CH_3)_2$, Bldg. mit Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid bei Siedetemp.; F. 358°. — Dasselbe Diacetylprod. entsteht bei der reduzierenden Acetylierung in Ggw. von 70% Zn-Staub; gelbe Nadeln, aus Nitroblz., F. 357°. — Red.-Vers. mit HJ u. rotem P ergaben, auch bei 190° unverändertes Dioxydichinon zurück, desgl. Dest. über Cu im H_2 -Strom bei Dunkelrotglut; anscheinend entsteht daneben etwas vom Stammkohlenwasserstoff $C_{22}H_{14}$. (Monatsh. Chem. 53/54. 646—50. Okt. 1929.)

BUSCH.

Franz Hernler und Trude Bruns, Zur Kenntnis der linearen Pentacenreihe. XVI. *Pentacendichinon-5,7,12,14-disulfosäure* und *Tetraoxypentacendichinon-5,7,12,14*. (XV. vgl. vorst. Ref.) *Pentacendichinondisulfosäure* $C_{22}H_{10}O_{10}S_2$ (I oder II). Bldg. aus



Pentacendichinon mit rauchender H_2SO_4 (mit 45—50% Anhydrid) + wenig Hg bei 130°; Reinigung mittels Essigsäureanhydrid; sehr hygroskop.; färbt sich beim Erhitzen dunkel, verglimmt rückstandslos bei Rotglut; im Schwingerapp. in der beiderseits zugesehm. Capillare erhitzt, färbt sie sich von 280° an dunkel, beginnt bei ca. 300° etwas zusammenzusintern, erweicht bei ca. 390°; bis 500° ist keine Meniscusbldg. zu beobachten. — $C_{22}H_8O_{10}S_2K_2$. — $C_{22}H_8S_2Ag_2$, hellgelbes, mikrokrystallin. Salz; bis 500° keine Dunkelfärbung oder Veränderung. — Die Disulfosäure gibt bei der Kalischmelze bei 180—200°, wobei sich die Schmelze tiefblau färbt, mit oder ohne Zusatz eines Oxydationsmittels, z. B. KNO_3 , indem für jede Sulfogruppe 2 OH-Gruppen in das Mol. eintreten, *Tetraoxypentacendichinon-5,7,12,14*, $C_{22}H_{10}O_8$; enthält 4 OH-Gruppen (Best. nach ZEREWITINOFF); daß es ein Gemenge von verschiedenen Isomeren ist, wurde durch die verschiedene Löslichkeit in A. u. Ä. sichergestellt; ihre genaue Charakterisierung wird durch das Fehlen von FF. sehr erschwert (bis 500° kein F.); I. in W., A., Ä. u. Nitroblz. mit rotbrauner, in Ätzalkali- u. Alkalicarbonatlsgg. mit tiefblauer Farbe. — Charakterist. für sämtliche Prodd., Rohprod. oder gereinigt, den in Ä. I. Teil oder den Rückstand, im sublimierten oder nichtsublimierten Zustand ist ihr Verh. gegen konz. H_2SO_4 ; darin I. mit tief dunkelroter Farbe, Wiederausfallen mit W., auch bei den Küpvers. zeigten alle Bestandteile nur graduelle Unterschiede, indem die blaue Färbung der alkal. Lsg. mit Na-Hydrosulfit zunächst in Grün u. allmählich in Braun überging. (Monatsh. Chem. 53/54. 651—58. Okt. 1929.)

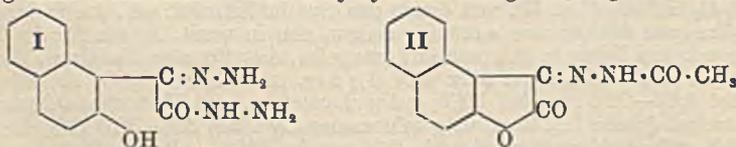
BUSCH.

Guido Machek, Zur Kenntnis der linearen Pentacenreihe. XVII. *Dinitro-, Diamino- und Dioxyderivate des Pentacendichinons-5,7,12,14*. (XVI. vgl. vorst. Ref.) Pentacendichinon gibt in konz. H_2SO_4 bei 65° mit HNO_3 (D. 1,51) zwei isomere *Dinitropentacendichinone*, $C_{22}H_8N_2O_8$ (I u. II), von denen das eine in Nitroblz. wl., das andere II. ist; die NO_2 -Gruppen dürften nur α -ständig sein u. den in vorst. Arbeit für die Disulfosäure angegebenen Formeln entsprechen; graugelbe, distelförmige Nadeln u. Blättchen, aus Nitroblz. (darin wl.), Zers. über 400° (I); Lsg. in w. konz. H_2SO_4 hellgelb; Sublimation bei 0,02—0,05 mm bei 300°; gelbe Lanzetten, aus Essigsäureanhydrid oder wenig Nitroblz. (darin II.), Zers. in geschlossener Capillare 346—350° (II); Lsg. in w. konz. H_2SO_4 gelb; Sublimation bei 0,02—0,05 mm bei 300°. — Bei der Red. der Dinitrokörper mit Na-Hydrosulfit in 5%ig. NaOH bei 50—55° gibt der wl. Dinitrokörper eine Diaminoverb., körnig schwarzviolett, Zers. oberhalb 450°, der II. eine Diaminoverb. vom Zers.-Punkt unter 400°; es ist nicht zu entscheiden, ob die reinen Diaminokörper $C_{22}H_{12}N_2O_4$ oder die um 2 H reicheren $C_{22}H_{14}N_2O_4$ vorliegen; bei anderen Vers.-Bedingungen erfolgt mit Na-Hydrosulfit tiefer greifende Veränderung am Dichinongerüst. — Der wl. Dinitrokörper gibt in W. mit einer Na-Sulphydratlsg. (200 ccm 5%ig. NaOH. mit H_2S gesätt., übersättigter H_2S durch H vertreiben) *Diaminopentacendichinon*, $C_{22}H_{12}N_2O_4$ (I); dunkelblauviolette Nadeln, aus h. Nitroblz., Zers. unscharf über 450°; I. in w. konz. H_2SO_4 mit gelbbrauner Farbe, wird beim Verd. rot; Sublimation bei 0,02—0,05 mm bei 300—310°. — Der II. Dinitrokörper gibt ebenso, aber bei 65—70° *Diaminopentacendichinon*, $C_{22}H_{14}N_2O_4$ (II); dunkelrotviolette, verfilzte Nadeln, aus Nitroblz., Zers. 389—390°; Lsg. in w. konz. H_2SO_4 gelbbraun; Sublimation bei 0,02—0,05 mm 280—290°; I. in h. Essigsäureanhydrid dunkelorange rot, in h. Pyridin dunkelweinrot, in h. Nitroblz. orangefarbt; im Gegensatz zum Diaminokörper I sl. in konz., k. HCl, daraus + W. weinrotviolette Flocken. — *Dioxypentacendichinon*, $C_{22}H_{10}O_8$ (I); Bldg. aus der Diaminoverb. I in k. konz. H_2SO_4 + W. +

NaNO₂-Lsg. bei Eiskühlung u. Verkochen der orangegelben Diazoniumlsg.; ziegelrote Spieße u. Nadeln, aus Nitrobzl., wird bei 320° dunkel, Zers. unscharf 375—380°; Lsg. in w. konz. H₂SO₄ dunkelrot; Sublimation bei 0,02—0,05 mm bei 270°; l. in h. Pyridin u. Nitrobzl. mit brauner Farbe; ist sehr schwer verbrennbar; swl. in Alkalien mit rotvioletter Farbe; gibt bei Verküpfung mit Na-Hydrosulfit in alkal. Lsg. eine schmutzigrüne, dann bräunliche, schließlic blaugrüne Küpe, aus der sich durch Luftyoxidation das blauviolette Na-Salz ausscheidet. — *Dioxy-pentacendichinon*, C₂₂H₁₀O₈ II, Bldg. ebenso aus der Diaminverb. II; rotbraune astförmige Stäbchen, aus sd. Nitrobzl. + Bzl., Zers. 304—305°, dunkelt vorher bei ca. 270°; Lsg. in w. konz. H₂SO₄ braunrot; Sublimation bei 0,02—0,05 mm 300°; u. Mk. gelbe Stäbchen. (Monatsh. Chem. 53/54: 659—67. Okt. 1929. Innsbruck, Univ.)
BUSCH.

Heinrich Wienhaus und Hans Leonhardi, *Darstellung und Eigenschaften einiger neuer Furanverbindungen*. Durch Hydrierung in alkoh. Lsg. mit H u. Nickelkatalysator wurden aus *Furfuracrolein Furfurpropionaldehyd*, Kp.₄ 59—61°; D₂₀ 1,074; n_{D20} = 1,47818; Mol.-Refr. 32,71 (*Semicarbazol*, F. 82—83°) erhalten; die im Geruch an *Hydrozimtaldehyd* erinnernde Fl. wird nach einigen Monaten goldgelb u. viscos; gleichzeitig entstand eine Fraktion Kp.₄ 61—76°, wahrscheinlich *Furfurpropylalkohol*. Der Aldehyd ließ sich mit methylalkohol. HCl in das *Furfurpropionaldehyddimethylacetal*, Kp.₄ 77°; D₂₀ 1,026; n_{D20} = 1,45502; Mol.-Refr. 44,99 von frischem blumigem Geruch, überführen. Die Hydrierung von *Furfuracroleinaceton* führte zum *1-Furfurhexanon-(5)*, Kp.₂ 93—95°; D₂₀ 0,995; n_{D20} = 1,47023; Mol.-Refr. 46,6; *Semicarbazon*, F. 121—122°, von angenehmem fruchtigem Geruch überführen. Durch Kondensation von *Furfurol* mit *Methylisobutylketon* in 2%ig. NaOH wurde *Furyliden-[methylisobutylketon]*, Kp.₃ 115—116°; D₂₀ 1,011; n_{D20} = 1,55282; Mol.-Refr. 56,63, *Semicarbazon*, F. 175—176° von säuerlichem Fruchtgeschmack erhalten. *Furylidenmesityloxyd* (Kp.₃ 132—134°) wurde durch Hydrierung mit Nickelkatalysator u. H zu *Tetrahydrofuryl-[methylisobutylketon]*, Mittelfraktion Kp.₃ 103—106°; D₂₀ 0,939; n_{D20} = 1,44982; Mol.-Refr. 52,69, von süßem u. fruchtigem Geruch, reduziert. Ein festes *Semicarbazon* ließ sich nicht herstellen. Durch Einw. von Na auf *Furfurol* u. *Butylacetat* nach CLAISEN wurde *Furfuracrylsäurebutylester*, Kp.₃ 117—118°; D₂₀ 1,045; n_{D20} = 1,53361; Mol.-Refr. 57,76, von caramelartigem Geruch, erhalten. In analoger Weise wurde der *Furfuracrylsäureisoamylester*, Kp.₅ 136—139°; D₂₀ 1,025; n_{D20} = 1,52438; Mol.-Refr. 62,17, mit stark ausgeprägtem Caramelgeruch, gewonnen. (Ber. Schimmel 1929. Jubil.-Ausg. 223—32. 1/9.)
ELLMER.

Michele Giua und Giovanni Racciu, *Einfluß von Substituenten auf die Beständigkeit von cyclischen Verbindungen*. 4,5-Benzocumarandion gibt mit Phenylhydrazin ein Monophenylhydrazon (GIUA u. DE FRANCISCIS, C. 1924. II. 2031). Bei Anwendung eines Überschusses von Phenylhydrazin erfolgt Öffnung des Fünfringes. —

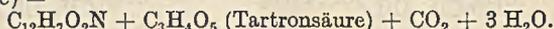
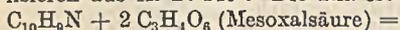


Vf. untersucht in der vorliegenden Arbeit das Verh. von 4,5-Benzocumarandion gegen Hydrazin. Mit einem Überschuß von Hydrazin in alkoh. Lsg. entsteht das *Hydrazonhydrazid der 2-Oxymaphthyl-1-glyoxylsäure*, C₁₂H₁₂O₂N₄ (I), aus A. silberweiße Blättchen, F. 195—196°, Zers. Wird I mit Acetanhydrid schwach erhitzt, so scheidet sich das 3-Acetylhydrazon des 4,5-Benzocumarandions, C₁₄H₁₀O₂N₂ (II), aus. Aus Essigsäure gelbe Krystalle, F. 244°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine intensiv weinrote Färbung. (Atti R. Accad. Scienze Torino 64. 331—34. 1929. Turin, Techn. Hochsch.) FIEDLER.

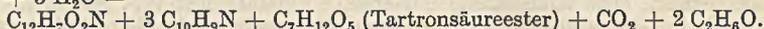
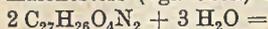
Gilbert T. Morgan und Francis Hereward Burstall, *Heterocyclische Systeme, die Selen enthalten*. Teil II. *Cycloselenopentan*. (I. vgl. C. 1929. II. 996.) Die Darst. des 6gliedrigen Analogens der Reihe des *Cycloselenopentans* (I) erfolgte entsprechend der des Cycloselenobutans (I. Mitt.). In bezug auf physikal. Eigg. u. Rk.-Verhältnisse sind die beiden Se-KW-stoffe sehr ähnlich. Eine Übersicht über die Derivv. von I gibt nachfolgendes Schema.

Versuche. *Cycloselenopentan*, C₅H₁₀Se (I). Durch Erhitzen von Pentamethylen-dibromid mit Na₂Se auf 80° im H-Strom (4 Stdn.). Reinigung über das Dibromid. Kp.₇₅₅ 158°, n_D¹⁸ = 1,5475, D₄ bei 12,5° 1,409, bei 20° 1,399, bei 26° 1,392, bei 32,2°

Ester. Hauptprod. war *Di-[\beta-naphthylamino]-malonester*, $(C_{10}H_7 \cdot NH)_2C(CO_2C_2H_5)_2$, Nadeln aus A., F. 150—152°. Derselbe geht durch $\frac{1}{2}$ -std. Kochen in Eg. in β -Naphthdioxindol-3-carbonsäureester über u. zerfällt bei längerem Erhitzen in sehr verd. HCl in β -Naphthisatin u. β -Naphthylamin. Er ist daher als Zwischenprod. bei der MARTNETSchen Synthese aufzufassen. Mit α -Naphthylamin wurde die entsprechende Verb. nicht erhalten. — β -Naphthisatin läßt sich auch bequem direkt darstellen, indem man β -Naphthylamin mit Mesoxalsäureester in schwach HCl-saurem W. über 1 Tag erhitzt oder kocht. Die abgetrennten Krystalle zeigen nach einmaligem Krystallisieren aus A. F. 249°. Die Rk. ist wie folgt zu formulieren:



Mit α -Naphthylamin gelingt sie nicht. Die Hydrolyse des *Di-[\beta-naphthylamino]-malonesters* (vgl. oben) verläuft so:



Verseift man die Naphthdioxindol-3-carbonsäureester im H-Strom, so erhält man glatt die *Naphthdioxindole*. Die Red. dieser mit Na-Amalgam in verd. A. zu den Naphthoxindolen gelingt schwer. — Die *Mononaphthisatane* (*Phenonaphthisatane*) werden am besten durch Verreiben der Komponenten mit wenig A. u. NH_4OH oder Piperidin dargestellt. α -Verb., mkr. Nadelchen aus viel A., F. oberhalb 200° (Zers.). β -Verb., Tafelchen aus Eg., F. 199°. Beide unl. in HCl, l. in Lauge unter Rückspaltung in die Komponenten. — α -Naphthindol-(3)-indol-(3')-indigo wird aus voriger α -Verb. mit Eg. (nicht Acetanhydrid, wie im kurzen Ref. angegeben) u. HCl dargestellt. — Salze der α -*Mononaphthisoindigodisulfonsäure*: $C_{20}H_{10}O_8N_2S_2Na_2 + 2,5 H_2O$, aus W. + A. $C_{20}H_{10}O_8N_2S_2K_2 + 2,5 H_2O$, ebenso. $C_{20}H_{10}O_8N_2S_2Ba + 4,5 H_2O$. $C_{20}H_{10}O_8N_2S_2Ag_2 + 2 H_2O$. — Das aus obigem β -Isatan mit Acetanhydrid- H_2SO_4 erhaltene Prod. scheint unreiner *Diacetyl-\beta-mononaphthisoindigo* zu sein. — Bei der Darst. der *Dinaphthidisulfisatyde* ist es sehr empfehlenswert, dem CH_3OH etwas W. (ca. 5% bei der α -Verb., ca. 15% bei der β -Verb.) zuzufügen, weil sonst die Rk. viel träger verläuft. Dies gilt auch für das gewöhnliche Disulfisatyd. β -*Dinaphthidisulfisatyd* verhält sich ganz anders wie die α -Verb. Es ist ll. in Pyridin; die Lsg. färbt sich beim Erhitzen grün ohne Bldg. eines Nd. Die Lsg. in KOH scheidet langsam einen grünen, in Pyridin ll. Nd. aus. Beim Erhitzen mit Soda tritt keine sichtbare Veränderung ein, aber das Filtrat liefert mit HCl β -Naphthisatin, u. der ungel. Anteil reagiert nicht mehr mit $CuCl$. — Leuko- α -dinaphthisoindigo u. sein Acetylderiv. wurden rein erhalten. — Salze der α -*Dinaphthisoindigodisulfonsäure*: $C_{21}H_{12}O_8N_2S_2Na_2 + 2 H_2O$, schwarze, violettglänzende Nadeln aus verd. A. $C_{21}H_{12}O_8N_2S_2K_2 + 2,5 H_2O$, kristallin. $C_{21}H_{12}O_8N_2S_2Ba + 3 H_2O$, schwarz, mikrokrystallin. $C_{21}H_{12}O_8N_2S_2Ag_2 + 3 H_2O$, mkr. grüne Fäden. — Nach dem Verf. von HOMOLKA (vgl. FRIEDLÄNDER u. SANDER, C. 1924. I. 2515) erhielten Vff. nur 30% Isoindigo, kaum 10% α - u. keinen β -Dinaphthisoindigo. — Schließlich haben Vff. noch 2 neue Indirubine dargestellt: β -Naphthindol-(2)-indol-(3')-indigo, $C_{20}H_{12}O_2N_2$ (I). β -Naphthisatin mit PCl_5 in Chlor-



bzl. bis zur beendeten HCl-Entw. erhitzt, wobei das braune Chlorid ausfällt, Lsg. von Oxindol in Chlorbzl. zugegeben, einige Stdn. auf W.-Bad erhitzt, Prod. mit h. A. gewaschen. Mkr. dunkelrote Nadeln aus Pyridin, wl. Lsgg. rot. H_2SO_4 -Lsg. blau, später braunrot. Gelbe Küpe färbt Baumwolle schmutzig rot. — Mit α -Naphthisatin entsteht unter gleichen Bedingungen ein schwarzes, amorphes, nicht verküperbares, in Anilin u. Pyridin ohne Färbung l. Prod. — α -Naphthindol-(3)-indol-(2')-indigo, $C_{20}H_{12}O_2N_2$ (II). α -Naphthisatin mit Indoxylsäure (rohe Schmelze) in W.-A. (ca. 1:1) nach Ansäuern mit konz. HCl 7 Stdn. gekocht, schwarzen Nd. aus viel Eg. umkrystallisiert. Fast schwarze, grün glänzende Krystalle, ll. in Pyridin. H_2SO_4 -Lsg. violett, später blaugrün u. blau. Gelbe Küpe färbt Baumwolle violettblau. — Mit β -Naphthisatin wurde nur gewöhnliches *Indirubin*, $C_{18}H_{10}O_2N_2$, erhalten. Erstes nimmt also nicht an der Rk. teil, sondern oxydiert anscheinend einen Teil der Indoxylsäure zu Isatin. (Ann. Chim. [10] 12. 156—202. Juli-Aug. 1929.)

LINDENBAUM.

H. E. Shiver, *Die physikalische Chemie des Kreatins und Kreatinins*. Übersichtsreferat über V., Eigg. u. gegenseitige Umwandlungen des Kreatins u. Kreatinins.

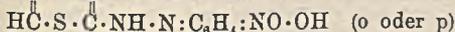
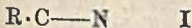
(Chem. Reviews 6. 419—44. Sept. 1929. Spartanburg, South Carolina, Converse Coll.)

Isidor Greenwald, *Die Chemie der Jafféschen Kreatininreaktion. V. Isolierung der roten Verbindung.* Bei Anwendung von 2,5—3 Moll. Pikrinsäure u. Vermeiden eines allzu großen Überschusses an NaOH konnte die Verb. aus Kreatinin, Pikrinsäure u. NaOH bzw. Pb-Hydroxyd (vgl. C. 1928. II. 1078) in fast reiner Form dargestellt werden (rotes hygroskop. Pulver). Mit NaOH wurde eine Verb. der ungefähren Zus. 1 Mol. Kreatinin, 1 Mol. Pikrinsäure, 2 Moll. NaOH, mit Pb-Hydroxyd eine Verb. der Zus. 1 Mol. Kreatinin, 1 Mol. Pikrinsäure, 2 Moll. Pb-Hydroxyd erhalten. Die Rotfärbung bei der JAFFÉSchen Rk. ist auf die Bldg. dieser Verb. zurückzuführen. Diese neue Verb. ist als das rote Tautomere von Kreatininpikrat mit 2 Moll. NaOH zu betrachten. Bei Behandeln schwach konz. Lsgg. dieser Verb. mit HCl fällt das rote Tautomere aus. Die Lsg. der Verb. mit NaOH gibt mit bas. Pb-Acetat einen roten Nd., der aus der oben angegebenen Pb-Verb. besteht. — Her st. d. e r V e r b. m i t N a O H. Eine sd. wss. Lsg. von 0,075 Mol. Pikrinsäure wird mit 0,03 Mol. Kreatinin u. nach Abkühlen mit NaOH versetzt. Beim Ansäuern der wss. Lsg. fällt Kreatininpikrat aus, F. 222°. Zwecks Kolorierung werden 37,2 mg der NaOH-Verb. in 10 g W. gel., mit 15 cem 1%ig. Pikrinsäure u. 5 cem 10%ig. NaOH versetzt, auf 500 cem verd. u. gegen 0,5-n. $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. verglichen; der durch Kolorieren ermittelte Kreatinengeh. betrug 26,9% (Journ. biol. Chemistry 80. 103—06. 1929. New York, ROOSEVELT Hosp.)

OSTERTAG.

SCHÖNFELD.

Bijoy Chandra Das-Gupta und Prafulla Kumar Bose, *Benzidinumlagerung in heterocyclischen Reihen.* III. (II. vgl. C. 1929. I 1109.) Vff. haben die Einw. der drei 1-[Nitrophenyl]-thiosemicarbazide auf α -Halogenketone untersucht. Die m-Verb. liefert wie die früher untersuchten Thiosemicarbazide (mit Ausnahme der p-Tolylverb.) Hydrazoderivv. von Thiazolen, welche durch HCl umgelagert werden. Dagegen liefern die o- u. p-Verb. Prodd., welche durch sd. wss. oder alkoh. HCl nicht verändert werden, daher weder die Hydrazogruppe noch die Gruppe :NH oder :N·NHR enthalten können. Die Verbb. lösen sich in verd. Alkalien u. NH_4OH mit tiefvioletter Farbe u. folgender Zers. unter Abscheidung eines schwarzen, schleimigen Nd., ein Verh., welches an das der Nitrophenylhydrazone erinnert (vgl. CHATTAWAY u. CLEMO, C. 1924. I. 650, ferner HODGSON u. BEARD,

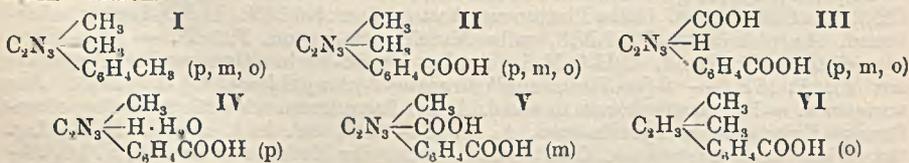


C. 1927. II. 2500). Den Verbb. wird daher Formel I zugeschrieben, welche ihre Indifferenz gegen HCl verstehen läßt. — α -Naphthylthiosemicarbazid liefert mit α -Halogenketonen wieder umlagerungsfähige Hydrazoverbb.

V e r s u c h e. 1-[o-Nitrophenyl]-thiosemicarbazid, $C_7H_5O_2N_4S$. o-Nitrophenylhydrazin u. KSCN in HCl-Gas enthaltendem absol. A. 8 Stdn. kochen, mit W. u. HCl verd. Gelbe Platten aus Aceton, F. 201°. — Verb. $C_{15}H_{12}O_2N_4S$ (I, R = C_6H_5). Alkoh. Lsg. des vorigen unter Schütteln mit ω -Bromacetophenon versetzen, nach einigen Min. Pyridin bis zur Lsg. des Nd. zugeben, mit W. fällen. Braune Platten aus Aceton, Zers. bei 190°. H_2SO_4 -Lsg. tiefbraun. Acetylderiv., $C_{17}H_{14}O_3N_4S$, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 175°. — Verb. $C_{16}H_{14}O_2N_4S$ (I, R = p-Tolyl). Mit p-Methyl- ω -bromacetophenon. Orangefarbige Nadeln aus Aceton, F. 185° (Zers.), sonst wie voriges. Acetylderiv., $C_{18}H_{16}O_3N_4S$, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 206°. — Verb. $C_{10}H_{10}O_2N_4S$ (I, R = CH_3). Mit Chloracetone. Gelbe Platten aus Aceton, Zers. bei 165°. H_2SO_4 -Lsg. grünlichbraun. Acetylderiv., $C_{12}H_{10}O_3N_4S$, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 167°. — 1-[m-Nitrophenyl]-thiosemicarbazid, $C_7H_5O_2N_4S$. Analog der o-Verb. Orangegelbe Aggregate aus A., F. 187°. — 2-[m-Nitrophenylhydrazino]-4-phenylthiazol, $C_{15}H_{12}O_2N_4S$. Aus verd. u. ω -Bromacetophenon in absol. A. bei Raumtemp. wie früher. Gelbe, sternförmige Krystalle aus Pyridin-verb. A., F. 192—193°, unl. in k. Alkali. H_2SO_4 -Lsg. tiefrotlichbraun. Acetylderiv., $C_{17}H_{14}O_3N_4S$, strohgelbe Nadeln aus Aceton, F. 186°. — 2-Amino-4-phenyl-5-[o-nitro-p-aminophenyl]-thiazol, $C_{15}H_{12}O_2N_4S$. Voriges mit HCl (1:3) bis zur Lsg. kochen (45 Min.), mit konz. NH_4OH neutralisieren. Orangerote Nadeln aus A., F. 253°. H_2SO_4 -Lsg. farblos. Pikrat, braune Platten, F. 213°. Dihydrochlorid, $C_{15}H_{14}O_2N_4Cl_2S$, hellgelbe Nadeln aus h. verd. + konz. HCl, Zers. bei 230°. Diacetylderiv., $C_{19}H_{16}O_4N_4S$, orangefarbige Platten aus Aceton, Zers. oberhalb 295°. — 2-[m-Nitrophenylhydrazino]-4-p-tolylthiazol, $C_{16}H_{14}O_2N_4S$. Mit p-Methyl- ω -bromacetophenon in Aceton. Lederfarbige Nadeln aus Aceton, F. 189°. H_2SO_4 -Lsg. tiefbraun. Acetylderiv., $C_{18}H_{16}O_3N_4S$, Nadeln aus verd. A., F. 178°. — 2-Amino-

4-*p*-tolyl-5-[*o*-nitro-*p*-aminophenyl]-thiazol, $C_{16}H_{14}O_2N_4S$. Mit HCl in sd. A. (2 Stdn.). Tiefbraune Platten aus A., F. 163° (Zers.). Diacetylderiv., $C_{20}H_{18}O_4N_4S$, bräunliche Nadeln aus A., F. 253° (Zers.). — 2-[*m*-Nitrophenylhydrazino]-4-methylthiazol, $C_{10}H_{10}O_2N_4S$. Mit Chloraceton in A. Dunkle Platten aus Aceton, Zers. bei 138°. H_2SO_4 -Lsg. grünlichbraun. Acetylderiv., $C_{12}H_{12}O_3N_4S$, orangefarbige Kristalle aus Aceton, F. 155°. — 2-Amino-4-methyl-5-[*o*-nitro-*p*-aminophenyl]-thiazol, $C_{10}H_{10}O_2N_4S$. Mit sd. 2-n. HCl. Tiefbraune Nadeln aus Pyridin-verd. A., Zers. bei 110°. Diacetylderiv., $C_{14}H_{14}O_4N_4S$, gelbe Kristalle aus CH_3OH , Zers. bei 180°. — 1-[*p*-Nitrophenyl]-thiosemicarbazid, $C_8H_8O_2N_4S$, gelbe Aggregate aus Pyridin, dann A., F. 203°. — Verb. $C_{15}H_{16}O_2N_4S$ (I, R = C_6H_5). Aus vorigem wie oben. Braune Platten aus Aceton, F. 189° (Zers.). H_2SO_4 -Lsg. tiefbraun. Acetylderiv., $C_{17}H_{14}O_4N_4S$, Platten aus A., F. 185°. — Verb. $C_{16}H_{14}O_2N_4S$ (I, R = *p*-Tolyl), hellbraune Platten aus Aceton, F. 178°. H_2SO_4 -Lsg. tiefbraun. Acetylderiv., $C_{15}H_{16}O_3N_4S$, Nadeln aus Aceton, F. 182°. — Verb. $C_{10}H_{10}O_2N_4S$ (I, R = CH_3), gelbe Aggregate aus Aceton, Zers. bei 145°. H_2SO_4 -Lsg. grünlichgelb. Acetylderiv., $C_{12}H_{12}O_3N_4S$, Nadeln aus Aceton, F. 178°. — 2-[α -Naphthylhydrazino]-4-phenylthiazol, $C_{18}H_{15}N_3S$. Aus α -Naphthylthiosemicarbazid wie üblich. Platten aus Pyridin-A., F. 174°. H_2SO_4 -Lsg. kornblumenblau. Acetylderiv., $C_{21}H_{17}ON_3S$, Nadeln aus A., F. 160—161°. — 2-Amino-4-phenyl-5-[4'-aminonaphthyl-(1')]-thiazol, $C_{19}H_{15}N_3S$. Aus vorigem mit konz. HCl in sd. A. ($\frac{1}{2}$ Stde.). Nadeln aus verd. A., F. 236° (Zers.). H_2SO_4 -Lsg. farblos. Pikrat, gelbe Platten aus A., F. 193°. Dihydrochlorid, $C_{19}H_{17}N_3Cl_2S$, in A. mit HCl-Gas, Nadeln, F. 245° (Zers.). Diacetylderiv., $C_{23}H_{19}O_4N_3S$, Aggregate aus CH_3OH , F. 248°. — 2-[α -Naphthylhydrazino]-4-*p*-tolylthiazol, $C_{20}H_{17}N_3S$, bräunliche Nadeln aus Pyridin-A., F. 180°. H_2SO_4 -Lsg. tiefblau. Acetylderiv., $C_{22}H_{19}ON_3S$, Nadeln aus verd. A., F. 161°. — 2-Amino-4-*p*-tolyl-5-[4'-aminonaphthyl-(1')]-thiazol, $C_{20}H_{17}N_3S$, Nadeln aus Aceton, F. 280°. H_2SO_4 -Lsg. farblos. Diacetylderiv., $C_{24}H_{21}O_4N_3S$, aus CH_3OH , F. 208°. — 2-[α -Naphthylhydrazino]-4-methylthiazol, $C_{14}H_{13}N_3S$, faserige Nadeln aus Pyridin-verd. A., F. 188° (Zers.). H_2SO_4 -Lsg. grünlichblau. Acetylderiv., $C_{16}H_{15}ON_3S$, aus CH_3OH , F. 149 bis 150°. — 2-Amino-4-methyl-5-[4'-aminonaphthyl-(1')]-thiazol, $C_{14}H_{13}N_3S$, braune Kristalle aus Bzl., Zers. bei 110°. Diacetylderiv., $C_{18}H_{17}O_2N_3S$, aus CH_3OH , Zers. bei 260°. (Journ. Indian chem. Soc. 6. 495—504. 31/3. 1929. Calcutta, Univ.) LB.

Franz Hernler, Über Oxydationsprodukte der drei isomeren Toly-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4. X. Mitt. über Triazole. (IX. vgl. C. 1929. II. 306.) Durch Oxydation der drei isomeren Toly-1-dimethyl-3,5-triazole-1,2,4 (I) mit HNO_3 unter Druck resultierten 3 isomere Monocarbonsäuren, wobei sich die Oxydation lediglich auf die CH_3 -Gruppe des Tolyrestes beschränkte, wie bei der *p*-Tolylverb. bewiesen, bei der *o*- u. *m*-wahrscheinlich gemacht werden konnte (vgl. II). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ konnten erst nach langer Einw. 3 Endprodd. erhalten werden, die sich in ihrer Zus. vollständig gleichen (III); als Zwischenprodd. wurden die Verb. IV, V u. VI erhalten. — In den Dicarbonsäuren III haftet sehr wahrscheinlich nur eine Carboxylgruppe am Triazolkern in 3 (?), so daß in den Endoxydationsprodd. die drei *o*-, *m*- u. *p*-Triazol-1,2,4-carbonsäure-3-benzoensäuren vorliegen. — Bei der $KMnO_4$ -Oxydation scheint sich der erste Angriff auch auf den Tolyrest zu richten. — Die Monocarbonsäuren zeigen sowohl saure wie auch bas. Eigg. Durch Abspaltung von CO_2 werden sie in Phenyl-1-d-methyl-3,5-triazol-1,2,4 übergeführt. — Die Dicarbonsäuren sind verhältnismäßig starke Säuren.



o-Toly-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 gibt in verd. NaOH mit $KMnO_4$ in W. auf sd. W.-Bad die Monocarbonsäure, $C_2N_3(CH_3)_2C_6H_4COOH$; aus W., F. 237—238°; II. in W. mit saurer Rk.; I. in Laugen u. Alkalicarbonatlsgg., desgl. in HCl; Hydrochlorid, $C_2N_3(CH_3)_2C_6H_4COOH \cdot HCl$, F. 242—243°. — Die Monocarbonsäure gibt in starker sd. NaOH mit $KMnO_4$ im Überschuß die zweibas. Säure $C_2N_3 \cdot (H)(COOH)C_6H_4COOH$; feinkrystallin., F. 235—240°; I. in ca. 800 Thn. sd. u. 1200 Thn. k. W. mit stark saurer Rk.; wird auch mit 1 Mol. Kristallwasser erhalten, das sie im Vakuum über H_2SO_4 abgibt; in W. + Sodalsg.: Lsg. unter CO_2 -Entw.; gibt mit starker HCl im Vakuum

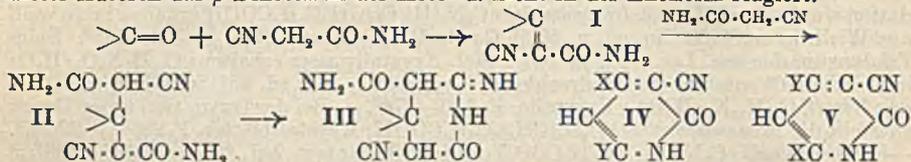
über CaO u. H_2SO_4 ein Hydrochlorid. — *o*-Tolyldimethyltriazol gibt mit sd. $15^\circ/0$ ig. HNO_3 oder im Rohr bei 150° , desgl. mit sd. $25^\circ/0$ ig. HNO_3 lediglich das *Nitrat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{HNO}_3$; sublimiert bei 10 mm bei 120 — 130° ; F. 146 — 147° , sintert vorher zusammen. — Mit $25^\circ/0$ ig. HNO_3 im Rohr bei 200° entsteht dagegen die *Monocarbonsäure* vom F. 238 bis 240° ; Hydrochlorid, F. 243 — 244° . Die Säure sublimiert bei 180 — 200° u. 10 mm Druck bzw. 150 — 160° u. $0,02$ mm. — *m*-Tolyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 gibt mit KMnO_4 bei W.-Badtemp. die *zweibas. Säure*, $\text{C}_2\text{N}_3(\text{CH}_3)_2(\text{COOH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (?); aus W., F. 242° , sintert vorher zusammen; hat noch eine unveränderte CH_3 -Gruppe; l. in 1600 Tln. sd. u. 3000 Tln. k. W. mit stark saurer Rk., gibt kein Hydrochlorid; l. in NaOH mit stark positiver Wärmetönung, scheidet bei großer NaOH-Konz. das Na-Salz (Krystallwürfel) ab. Bei nochmaliger Oxydation bei Siedetemp. entsteht eine methylfreie *Dicarbonensäure*, $\text{C}_2\text{N}_3(\text{H})(\text{COOH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$; l. in 2000 Tln. sd. u. 8500 Tln. k. W. mit stark saurer Rk.; aus W., F. 233 — 234° ; unl. in verd. oder konz., k. oder w. HCl; in W. + Sodalsg. unter CO_2 -Entw. — Mit HNO_3 ergaben die Verss. die gleichen Ergebnisse wie kein *o*-Isomeren: *Nitrat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{HNO}_3$, sublimiert bei 120 — 130° u. 10 mm; F. 139 — 140° ; weiße Krystalle. — Bei der Druckoxydation mit $25^\circ/0$ ig. HNO_3 entsteht die *Monocarbonsäure*, $\text{C}_2\text{N}_3(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$; weiße Nadeln aus W., l. in 200 Tln. sd. u. 3500 Tln. k. W.; F. 198 — 199° ; sublimiert bei 180° u. 10 mm. — *Hydrochlorid*, $\text{C}_2\text{N}_3(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} \cdot \text{HCl}$, F. 253 — 256° (Zers.). — *p*-Tolyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 gibt mit KMnO_4 bei W.-Badtemp. die *Säure* $\text{C}_2\text{N}_3(\text{H})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (?), rein weiß, aus W.; l. in ca. 500 Tln. sd. u. 2000 Tln. k. W. mit saurer Rk. — Bei energischerer Oxydation wurde eine CH_3 -freie *Dicarbonensäure* $\text{C}_2\text{N}_3(\text{H})(\text{COOH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ erhalten; rein weiß aus W.; l. in ca. 1000 Tln. sd. u. 5000 Tln. k. W. mit saurer Rk.; F. 302 — 303° . Beim Eindunsten der wss. Lsg. wird sie mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten: $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; in starker HCl entsteht das Hydrochlorid, Krystalle. — Mit sd. $25^\circ/0$ ig. HNO_3 resultiert das *Nitrat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{HNO}_3$; Krystalle, F. 173 — 174° . — Bei der Oxydation unter Druck entsteht die *Monocarbonsäure* $\text{C}_2\text{N}_3(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$; Krystallblätter, F. $296^{1/3}$ — $296^{3/4}$. — *Hydrochlorid* $\text{C}_2\text{N}_3(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, sintert bei 295° , F. 296 — $296^{1/2}$. — bei vorherigem Graufärben; verliert im Vakuum über H_2SO_4 das Krystallwasser. — Vorst. Monocarbonsäure ist ident. mit der *Benzoensäure-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4* (vgl. VIII. Mitt.; C. 1927. II. 1838), die bei der Oxydation mit KMnO_4 dieselbe CH_3 -freie *Dicarbonensäure* von F. 301 — 302° gibt wie das *p*-Tolyldimethyltriazol. (Monatsh. Chem. 53/54. 668—81. Okt. 1929. Innsbruck, Univ.) BUSCH.

J. Shinoda, S. Sato und M. Kawagoye, *Neue Synthesen von Polyoxychalkonen, -hydrochalkonen und -flavanonen*. VI. Zur Synthese von *Butein*, *Butin* und *Phloretin*. (V. vgl. C. 1929. I. 1942.) GÖSCHKE u. TAMBOR (Ber. Dtsch. chem. Ges. 44 [1911]. 3502) haben *Butein* (3,4,2',4'-Tetraoxychalkon) aus Protocatechualdehyd u. Resacetophenon synthetisiert. Vff. konnten bei Nachprüfung dieses Verf. die Substanz nicht erhalten, wohl aber nach ihrem neuen Verf. Das *Butein* wurde zu *Butin* (7,3',4'-Trioxyflavanon) isomcrisiert. — Das schon von FISCHER u. NOURI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 50 [1917]. 611) synthetisierte *Phloretin* (4,2',4',6'-Tetraoxyhydrochalkon) haben Vff. auch nach ihrem Verf. erhalten.

Versuche. *Butein*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$. Lsg. von Dicarboäthoxykaffeesäurechlorid (aus der Säure u. SOCl_2) in Nitroblz. mit Lsg. von Resorcin in Nitroblz. + Ä. versetzt, allmählich AlCl_3 zugegeben, $\frac{1}{2}$ Stde. auf W.-Bad erhitzt, nach Stehen über Nacht wie üblich. Prod. mit $10^\circ/0$ ig. KOH im H-Strom erhitzt, Lsg. mit HCl gefällt. Gelbe Krystalle aus verd. Eg. oder verd. CH_3OH , F. 213 — 215° (Zers.). — *Butin*. Durch 24-std. Erhitzen des vorigen mit alkoh.-wss. HCl. Fast farblose Nadeln, F. 224 — 226° . Mit FeCl_3 tiefgrün, mit Mg u. HCl scharlachrot. — *Butein* wird bei 4-std. Erhitzen mit Acetanhydrid u. Na-Acetat oder bei 2-std. Stehen mit Acetanhydrid u. H_2SO_4 zu *Diacetylkaffeesäure* (F. 198°) gespalten, liefert aber bei nur $\frac{1}{2}$ -std. Stehen mit Acetanhydrid- H_2SO_4 *Tetraacetylbutein* (F. 129°). Desgleichen wird es durch $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ u. $10^\circ/0$ ig. KOH zu *Dimethylätherkaffeesäure* (F. 178 — 179°) gespalten. — *Phloretin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Aus Carboäthoxyhydro-p-cumarsäurechlorid u. Phloroglucin wie oben. Farblose Platten aus verd. HCl (Kohle), F. 262° . — *Carboäthoxyhydro-p-cumarsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Durch Hydrieren der in der II. Mitt. beschriebenen Carboäthoxy-p-cumarsäure (+ Pt). Platten aus verd. A., F. 106° . (Journ. pharmac. Soc. Japan 49. 123—25. Sept. 1929.) LINDENBAUM.

Jogendra Chandra Baridhan, *Die Chemie von 1,3-Dicarbozylverbindungen*. Teil I. Der Mechanismus der Cyanacetamid- und Cyanessigesterkondensationen. Die schon mehrfach untersuchte Kondensation von *Cyanacetamid* mit Ketoverbb. (vgl. KON u. THORPE,

Journ. chem. Soc., London **115** [1919]. 686) wurde auf β -Diketone ausgedehnt. Das Anfangsprod. der Rk. ist bei Monoketonen ein ungesätt. Amid (I), das sich mit 1 Mol Cyanacetamid weiterreagiert unter Bldg. des Glutsäurederiv. II, das sich unter den gewöhnlichen Rk.-Bedingungen in eine cycl. Iminoverb. III umwandelt. Infolge von Keto-Enol-Tautomerie sind mit β -Diketonen Komplikationen vorauszusehen, denn eine unsymm. β -Diketon, $X \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot Y$, in dem X eine elektronegative Gruppe ist, kann 2 verschiedene Pyridinderiv. (IV u. V) entstehen lassen, je nachdem das Mol Cyanacetamid mit der Enoldoppelbindung oder der Carbonylgruppe reagiert. Die Kondensationen von *Acetylbrenztraubensäureäthylester*, $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, *Benzoylacetone*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, *ω -Propionylacetophenon*, $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, u. *Propionylacetone*, $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, mit Cyanacetamid lieferten starkes Beweismaterial dafür, daß in jedem Falle das β -Diketon hauptsächlich in der Ketoform reagiert. — Vf. wendet sich gegen die Auffassung von INGOLD (C. 1921. III. 298), daß bei der Rk. von *Cyanessigsäureäthylester* mit Ketonen erst eine Anlagerung des Esters an die Enolform erfolgt, wonach sich W. abgespalten u. vertritt unter Heranziehung von Beispielen, daß Cyanessigeste auch leicht mit Ketonen reagiert, denen keine Enolform zugeschrieben werden kann, die Ansicht, daß INGOLDS Erklärung des Rk.-Mechanismus unnötig ist. Ebenso erscheint es wahrscheinlich, daß bei der Kondensation von Cyanessigeste mit Acetylacetone in Ggw. von Diäthylamin nach SIMONSEN u. NAIK (Journ. chem. Soc., London **107** [1915]. 793) im Gegensatz zu der Auffassung dieser Autoren das β -Diketon in der Keto- u. nicht in der Enolform reagiert.

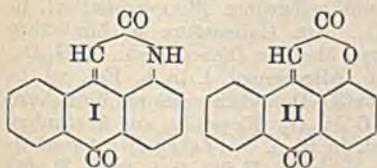


Versuche. Zu den Kondensationsrkk. wurde das β -Diketon (0,1 Mol) u. *Cyanacetamid* (8,4 g) in w. A. gerade gel. u. die Lsg. bei 40–50° mit Diäthylamin (4 cem) behandelt, worauf sie wärmer wurde u. in wenigen Min. zu einer krystallinen M. erstarrte. Nach dem Abkühlen wurden die Krystalle abfiltriert, mit etwas A. gewaschen, das Filtrat wieder mit Diäthylamin behandelt u. das Verf. wiederholt, bis sich keine krystalline M. mehr abschied. Ausbeuten bis zu 95%. — *3-Cyan-6-methyl-2-pyridon-4-carbonsäureäthylester*, $C_{10}H_{10}O_3N_2$ (VI). Aus Cyanacetamid u. *Brenztraubensäureäthylester* als einziges Rk.-Prod. Nadeln aus 80%ig. Essigsäure, F. 217–218°. Unl. in W., Essigeste, ll. in h. Eg. u. A. — Daraus mit Br in Eg *5-Brom-3-cyan-6-methyl-2-pyridon-4-carbonsäureäthylester*, $C_{10}H_9O_3N_2Br$. Prismen aus A., Zers. bei 232–233°. — Methylierung von VI mit Na in CH_3OH u. CH_3J ergab *3-Cyan-1,6-dimethyl-2-pyridon-4-carbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{12}O_3N_2$. Nadeln aus A., F. 177–179°, l. in W. u. verd. Säuren mit violetter Fluorescenz. — *6-Methyl-2-pyridon-4-carbonsäure*, $C_7H_7O_3N$. Aus VI mit konz. HCl bei 150–160° (3½ Stdn.). Krystalle aus viel W., F. 314°, ll. in konz. HCl. *Methylester*, $C_8H_9O_3N$, Nadeln aus verd. A., F. 228°. — Behandlung der Säure mit $POCl_3$ u. PCl_5 führte zu *2-Chlor-6-methylpyridin-4-carbonsäure*, Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 212°. — Kondensation von Benzoylacetone mit Cyanacetamid lieferte 2 isomere Cyanphenylmethylpyridone, die durch fraktionierte Krystallisation aus Eg. getrennt wurden. Das Hauptprod. war *3-Cyan-6-phenyl-4-methyl-2-pyridon* (VII), swl. in Eg., Platten von schwach blauer Fluorescenz, F. 310° (Zers.). *Methylderiv.*, $C_{14}H_{11}ON_2$, mit $NaOCH_3$ u. CH_3J bei 100°, Platten aus Eg. F. 267°. — Mit sd. 80%ig. H_2SO_4 lieferte VII das *6-Phenyl-4-methyl-2-pyridon*, $C_{12}H_{11}ON$, Nadeln aus A. oder W., F. 182–183°. Als Nebenprod. der Kondensation war entstanden *3-Cyan-4-phenyl-6-methyl-2-pyridon*, Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 249° (ISSOGLIO, Atti R. Accad. Scienze Torino **40** [1905]. 495 gibt F. 266–267°). Geht mit h. konz. HCl über in *4-Phenyl-6-methyl-2-pyridon*, Nadeln aus A., F. 209°. — Kondensation von Propionylacetophenon mit Cyanacetamid ergab hauptsächlich *3-Cyan-6-phenyl-4-äthyl-2-pyridon*, $C_{14}H_{12}ON_2$, Krystalle aus Essigsäure, F. 240° (Zers.). — *Propionylphenylacetylen* kondensierte sich leicht mit der gleichen Menge *Malonester* (+ $NaOC_2H_5$) zu *4-Phenyl-6-äthyl- α -pyron-3-carbonsäureäthylester*, $C_{16}H_{16}O_4$, Nadeln aus verd. A., F. 72–73°. — Propionylphenylacetylen in A. ergab mit dem Na-Deriv. von Cyanacetamid in A. *3-Cyan-4-phenyl-6-äthyl-2-pyridon*, $C_{14}H_{12}ON_2$, Platten aus verd. Essigsäure, F. 260°. — Kondensation von Propionylacetone mit Cyanacetamid führte vor-

wiegend zu 3-Cyan-4-methyl-6-äthyl-2-pyridon, $C_9H_{10}ON_2$, Krystalle aus Essigsäure mit eigenartigem bläulichem Ansehen, F. 240—241°. Hat bitteren Geschmack, fast unl. in W., Aceton oder Bzl., wl. in A., ll. in Chlf. Hydrolyse mit h. konz. HCl ergab 4-Methyl-6-äthyl-2-pyridon, $C_8H_{11}ON$, Nadeln aus W., F. 144°. Daraus mit PCl_5 2-Chlor-4-methyl-6-äthylpyridin, $C_8H_{10}NCl$, Öl vom Kp.₃₅ 124°, Kp.₇₆₅ 224°. Daraus mit HJ u. rotem P 4-Methyl-6-äthylpyridin, Kp. 172—173°. Pikrat, F. 122—123°. — Kondensation von C-Äthylacetylaceton mit Cyanacetamid führte zu 3-Cyan-4,6-dimethyl-5-äthyl-2-pyridon, $C_{10}H_{12}ON_2$, Nadeln aus Essigsäure + etwa W., F. 272° (Zers.). Daraus mit h. konz. HCl 4,6-Dimethyl-5-äthyl-2-pyridon, $C_9H_{13}ON$, Nadeln aus sd. W., F. 150°. — Kondensation von Acetylaceton mit Cyanacetamid lieferte 3-Cyanpseudo-lutidocarbostyryl, Nadeln aus A., F. 289° (vgl. MOIR, Journ. chem. Soc., London 81 [1902], 105). Hydrolyse mit konz. HCl ergab Pseudolutidocarbostyryl, F. 180—181° (vgl. SIMONSEN u. NAIK, Journ. chem. Soc., London 107 [1915], 793). — α -Cyanpropionamid, Nadeln aus A., F. 100—101°, ließ sich mit Acetylaceton nicht kondensieren. (Journ. chem. Soc., London 1929. 2223—2232. Okt. Calcutta, Univ. Coll. of Sc.; London, Imp. Coll., SW. 7.)

BEHRLE.

Reinhard Seka, Gertrud Schreckental und Peter Stephan Heilperin, Zur Kenntnis der Pyridanthron- und Anthracumarinsynthesen. II. Bei der in der I. Mitt. (C. 1925. II. 2210) beschriebenen Bldg. von Pyridanthron (I) aus 3-Cinnamoylaminobenzoensäure u. konz. H_2SO_4 kondensierend u. dehydrierend. Daß Dehydrierung tatsächlich erfolgt ist, wurde durch Umsetzung des Pyridanthrons mit PCl_5 u. mit CH_3J gezeigt, wobei dieselben Prodd. entstehen wie aus Pyridanthron aus 1-Acetaminoanthrachinon. Der Rk.-Verlauf ist also ziemlich verwickelt. Es wurde deshalb versucht, den Rk.-Verlauf durch Anwendung der um 2 H ärmeren Phenylpropionylaminobenzoensäure, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, zu vereinfachen. Es entstand zwar Pyridanthron, doch war die Ausbeute nicht verbessert, weil die Phenylpropionylgruppe leichter zu Nebenrkk. neigt als der Cinnamoylrest. Es wurde ein Nebenprod. $C_{16}H_{13}O_4N$ isoliert, das aus dem Ausgangsmaterial durch Aufnahme von 1 H_2O hervorgegangen ist. — Die Synthese von Pyridanthron aus Cinnamoylaminobenzoensäuren läßt sich durch Anwendung von passend substituierten Cinnamoylen oder Aminobenzoensäuren zur Synthese von substituierten Pyridanthronen heranziehen, wofür Beispiele gegeben werden. Verss. mit den Kondensationsprodd. aus 3-Aminobenzoensäure u. 4-Nitrozimtsäure bzw. 2-Anthrachinonylacrylsäure waren erfolglos. — I läßt sich mit HNO_3 (D. 1,52) zu einem Mononitroderiv. nitrieren, dessen NO_2 -Gruppe gegen $NH \cdot C_6H_5$ austauschbar ist u. bei Einw. von alkoh. KOH oder Red. mit Na-Stannitlg. teilweise abgespalten wird. Auch das durch Red. mit $Na_2S_2O_4$ erhaltene Amin ist unbeständig. Vff. nehmen an, daß NO_2 in den Pyridinkern eingetreten ist. — Anschließend wird über die Darst. einiger Oxyanthracumarine (Anthracumarin = II) berichtet.



versucht, den Rk.-Verlauf durch Anwendung der um 2 H ärmeren Phenylpropionylaminobenzoensäure, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, zu vereinfachen. Es entstand zwar Pyridanthron, doch war die Ausbeute nicht verbessert, weil die Phenylpropionylgruppe leichter zu Nebenrkk. neigt als der Cinnamoylrest. Es wurde ein Nebenprod. $C_{16}H_{13}O_4N$ isoliert, das aus dem Ausgangsmaterial durch Aufnahme von 1 H_2O hervorgegangen ist. — Die Synthese von Pyridanthron aus Cinnamoylaminobenzoensäuren läßt sich durch Anwendung von passend substituierten Cinnamoylen oder Aminobenzoensäuren zur Synthese von substituierten Pyridanthronen heranziehen, wofür Beispiele gegeben werden. Verss. mit den Kondensationsprodd. aus 3-Aminobenzoensäure u. 4-Nitrozimtsäure bzw. 2-Anthrachinonylacrylsäure waren erfolglos. — I läßt sich mit HNO_3 (D. 1,52) zu einem Mononitroderiv. nitrieren, dessen NO_2 -Gruppe gegen $NH \cdot C_6H_5$ austauschbar ist u. bei Einw. von alkoh. KOH oder Red. mit Na-Stannitlg. teilweise abgespalten wird. Auch das durch Red. mit $Na_2S_2O_4$ erhaltene Amin ist unbeständig. Vff. nehmen an, daß NO_2 in den Pyridinkern eingetreten ist. — Anschließend wird über die Darst. einiger Oxyanthracumarine (Anthracumarin = II) berichtet.

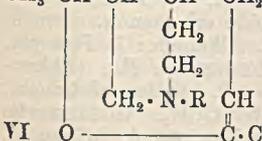
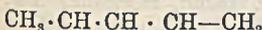
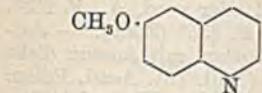
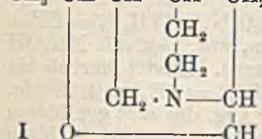
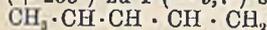
Versuche. 3-Phenylpropionylamino-4-methylbenzoensäure, $C_{17}H_{15}O_2N$. Aus Phenylpropionylsäurechlorid u. m-Amino-p-toluylsäure. Ausbeute 67%. Krystalle aus wss. A. F. 260—261°. Unl. in h. Ä., wl. in h. W., Bzl., l. in h. Nitrobenzol, ll. in h. A. Gibt mit konz. H_2SO_4 erst bei gewöhnlicher Temp., dann bei 60° 2-Methyl-1(N),9-pyridanthron-(2'), $C_{17}H_{11}O_2N$ (Ausbeute 13%; Krystalle aus Nitrobenzol, Zers. bei 354—358°) u. die Verb. $C_{17}H_{15}O_4N$ (gelbliche Krystalle aus verd. A., F. 215—216° ll. in h. Eg., A., wl. in h. W., Ä., Bzl.). — 3-Phenylpropionylaminobenzoensäure, $C_{16}H_{13}O_2N$. Aus Phenylpropionylsäurechlorid u. m-Aminobenzoensäure. Ausbeute 81%. Krystalle aus verd. A. F. 253—254°. Ll. in h. A., Eg., l. in h. Nitrobenzol, wl. in h. W., Bzl., unl. in h. Ä., Chlf. Gibt mit konz. H_2SO_4 erst bei gewöhnlicher Temp., dann bei 70° 1(N),9-Pyridanthron-(2'), $C_{16}H_9O_2N$ (I) (Ausbeute 8%; F. 406—408°) u. die Verb. $C_{16}H_{13}O_4N$ (Krystalle aus wss. A., F. 207—208°, ll. in h. A., Eg., wl. in h. W., Ä., Bzl.). — 3-p-Methylcinnamoylaminobenzoensäure, $C_{17}H_{15}O_3N$. Aus p-Methylzimtsäurechlorid u. m-Aminobenzoensäure in Bzl. Krystalle aus verd. A. F. 264°. Ll. in verd. A., l. in h. Nitrobenzol, Eg., wl. in h. Ä., W., Bzl. Mit konz. H_2SO_4 entsteht 6-Methyl-1(N),9-pyridanthron-(2'), $C_{17}H_{11}O_2N$, Ausbeute 39%; Krystalle aus Nitrobenzol, F. 395 bis 398°, l. in h. Nitrobenzol, wl. in Eg., sonst unl. — 3-p-Methylcinnamoylaminobenzoensäure, $C_{18}H_{17}O_3N$. Krystalle aus A. F. 269°. L. in h. A., Eg., Anilin,

Nitrobenzol, wl. in Aceton, unl. in Ä. Mit konz. H_2SO_4 bei 90° *2,6-Dimethyl-1(N),9-pyridanthron-(2')*, $C_{18}H_{13}O_2N$, F. 340° (Zers.), wl. in h. Eg., l. in Pyridin, Nitrobenzol, sonst unl. — *3-p-Methoxycinnamoylamino-4-methylbenzoesäure*, $C_{18}H_{17}O_3N$. Krystalle aus A. F. 279° (Zers.). L. in h. A., Eg., unl. in W. u. Ä. Mit H_2SO_4 im Wasserbad *2-Methyl-6-methoxy-1(N),9-pyridanthron-(2')*, $C_{18}H_{13}O_3N$, Krystalle aus Nitrobenzol, F. 312° (im Vakuum). Ll. in h. Pyridin, wl. in h. Bzl., Tetrallin, sonst unl. — *p-2'-Chlor-1(N),9-pyridanthron*, $C_{16}H_8O_2NCl$. Aus I u. PCl_5 in Dichlorbenzol. Gelbliche Nadeln aus Xylol. F. 255° (im Vakuum). L. in h. Nitrobenzol, wl. in h. Eg., unl. in h. A., Ä. — *N-Methyl-1(N),9-pyridanthron-(2')*, $C_{17}H_{11}O_2N$. Aus I u. CH_3J + Natriummethylat bei 100° . Krystalle aus Nitrobenzol. F. 267 — 268° . Ll. in h. Eg., l. in h. A., wl. in Bzl. — *Nitropyridanthron*, $C_{16}H_8O_4N_2$. Aus I u. HNO_3 (D. 1,52). Krystalle aus Nitrobenzol. F. 354 — 356° . Ll. in h. Nitrobenzol, wl. in h. Chlf., Bzl., A. — *Anilinopyridanthron*, $C_{22}H_{14}O_2N_2$. Aus Nitropyridanthron u. sd. Anilin. Violette Krystalle aus Nitrobenzol. L. in konz. H_2SO_4 rot mit grüner Fluorescenz. Ll. in h. Eg., l. in h. Anilin, Nitrobenzol, wl. in h. A., Ä. — Analog *p-Toluidinopyridanthron*, $C_{22}H_{16}O_2N_2$, dunkelviolette Nadeln aus Nitrobenzol, F. 388 — 392° , ll. in h. Eg., wl. in h. A., Bzl. — *Aminopyridanthron*, $C_{16}H_{10}O_2N_2$. Aus Nitropyridanthron u. $Na_2S_2O_4$ in 10% ig. KOH. Rot. F. 364 — 368° . Ll. in h. Nitrobenzol, wl. in h. A., Ä., Bzl. Wird beim Umkrystallisieren aus Nitrobenzol völlig zers. *Benzalderiv.*, $C_{23}H_{14}O_2N_2$. Rotbraun, zers. sich bei 232 — 237° . Ll. in Eg. mit gelbgrüner Fluorescenz, wl. in A., Ä. — *2,3-Dioxy-1(O),9-anthracumarin*, $C_{16}H_8O_5$. Aus Gallussäure u. Zimtsäure in konz. H_2SO_4 bei 90° . F. 392 — 394° nach Reinigung über die *Diacetylverb.*, $C_{20}H_{12}O_7$, Krystalle aus Acetanhydrid. F. 263 — 265° , ll. in h. Nitrobenzol, l. in h. Eg., wl. in h. A. — *3-Oxy-1(O),9-anthracumarin*, $C_{16}H_8O_4$. Aus 3,5-Dioxybenzoesäure, Zimtsäure u. konz. H_2SO_4 bei 90° . F. 332 — 334° . *Acetylverb.* $C_{18}H_{10}O_5$. Krystalle aus Acetanhydrid. F. 248 — 250° . Ll. in h. Eg., Nitrobenzol, wl. in h. A. — *4-Oxy-1(O),9-anthracumarin*, $C_{16}H_8O_4$. Aus Gentisinsäure, Zimtsäure u. konz. H_2SO_4 bei 90° . F. 282 bis 285° . *Acetylverb.*, $C_{18}H_{10}O_5$. Gelbe Krystalle. F. 237 — 239° . — *Trioxyanthracumarin*, $C_{16}H_8O_6$. Aus Gallussäure u. m-Oxyzimtsäure. F. 388° . War bisher nicht umkrystallisierbar. *Triacetylverb.*, $C_{22}H_{14}O_7$. Krystalle aus Acetanhydrid. F. 280 bis 282° . (Monatsh. Chem. 53/54. 471—84. Okt. 1929. Wien, Univ.; Graz, Techn. Hochschule.)

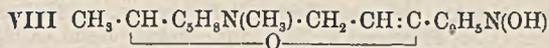
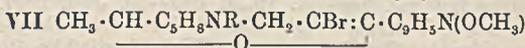
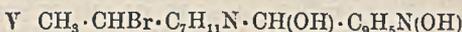
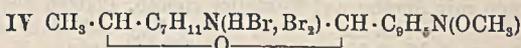
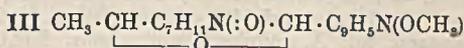
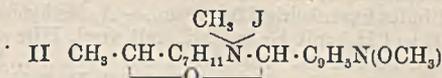
OSTERTAG.

A. Konopnicki und **J. Suszko**, *Zur Kenntnis des Isochinidins*. Vff. haben die von PFANNL (Monatsh. Chem. 34 [1913]. 963 u. früher) angegebene Überfeststellung des Chinidins in *Isochinidin* wesentlich verbessert u. durch Mol.-Gew.-Best. festgestellt, daß die Base mit Chinidin isomer ist. In ihren Eigg. weicht sie von den Chinaalkaloiden wesentlich ab. Sie ist zweifellos bitertiär (Bldg. eines *Mono-* u. *Dijodmethylats* u. eines *N-Oxyds*); der Chinuclidinring ist folglich noch vorhanden. Dagegen enthält sie kein OH u. auch kein CO. Mit Br liefert sie ein perbromidartiges Prod., aus welchem sie durch Alkalien glatt regeneriert wird, verhält sich hierbei also ähnlich wie das gesätt. Dihydrochinin (vgl. WELLER, C. 1921. I. 681) u. dürfte daher ebenfalls gesätt. sein. Da ihre Eigg. an die des α -Isocinchonins erinnern, für welches RABE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 50 [1917]. 127) die Konst. eines cycl. Oxyds bewiesen hat, so erteilen Vff. der Base die Konst. I. Die Isomerisierung würde durch Anlagerung von H_2O oder H_2SO_4 an die Doppelbindung des Chinidins u. Wiederabspaltung zustande kommen. — Der Konst.-Beweis für I gestaltete sich schwierig. Die Sprengung des Oxydringes gelang glatt erst mit konz. HBr bei hoher Temp. u. führte unter gleichzeitiger Verseifung des OCH₃ zum *Hydrobromapochinidin* (V), welches unter denselben Bedingungen auch aus Chinidin entsteht. — Eine weitere Schwierigkeit ergab sich bei der sogen. PASTEURSchen Umlagerung (Übergang der Chinaalkaloide in die Chinatoxine unter Umstellung von 2 H), mittels welcher RABE (l. c.) die Konst. des α -Isocinchonins beweisen konnte. PFANNL hatte bei der Rk. ein öliges Prod. von angeblich ketonartigem Charakter erhalten. Vff. erhielten auf 2 verschiedenen Wegen dasselbe Prod., fanden aber, daß es gegen alle CO-Reagenzien indifferent ist. Trotzdem hat der Chinuclidinring die Toxinspaltung erlitten, denn das Prod. ist eine sek.-tert. Base, da es ein *Acetyl-*, *Nitroso-* u. *Methylderiv.* liefert. Letzteres kann auch durch Einw. von Alkali auf das Jodmethylat von I erhalten werden, ist monomolekular, indifferent gegen CO-Reagenzien u. CH_3MgJ u. addiert als tert. Amin leicht CH_3J . Aus der Inaktivität beider O folgt, daß der Oxydring intakt geblieben ist. Diese Basen sind daher nicht als Toxine, sondern eher (nach PASTEUR) als *Isochinicin* u. *N-Methylisochinicin* zu bezeichnen u. dürften Formel VI (R = H bzw. CH_3) besitzen. Die Kernspaltung wäre also durch Umstellung nur eines

H zustande gekommen, u. man darf wohl annehmen, daß diese Phase bei jeder PASTEUR-schen Umlagerung zuerst durchlaufen wird. — Formel VI verlangt ungesätt. Charakter. In der Tat verbrauchen die Basen schnell 1 Br₂, aber an Stelle der Dibromide entstehen infolge sofortiger HBr-Abspaltung *Bromderiv.*, welche wegen ihrer Alkali-beständigkeit zweifellos Formel VII besitzen. — Gegen sd. verd. Säuren ist VI (R = CH₃) beständig u. wird erst bei höherer Temp. langsam hydrolysiert. Als Hauptprod. wurde die Phenolbase VIII gefaßt, welche durch Diazomethan zu VI zurückmethyliert werden kann. Es ist auffallend, daß die Enolätherbindung beständiger ist als das OCH₃. — Die Analogie zwischen I u. α-Isocinchonin ist keine völlige. Wahrscheinlich steht I dem β-Isocinchonin näher, wofür auch das starke Sinken des Drehwertes vom Chinidin (+ 233°) zu I (— 9,7°) sprechen würde.



Versuche. *Isocinchidin*, C₂₀H₂₁O₂N₂ (I). 20 g wasserfreies Chinidin in 60 ccm H₂SO₄ (D. 1,80) lösen, 1³/₄ Stde. auf 70–80° erwärmen, im Bad erkalten lassen, nach 15 Stdn. in 500 ccm Eiswasser gießen, mit Soda fast neutralisieren, mit Lauge stark alkalisieren, mit 250, dann 100 ccm Ä. ausziehen. Der 1. Auszug liefert beim Stehen ca. 6 g reines I, der 2. Auszug ein Gemisch von I mit Chinidin, welches über die Hydrojodide getrennt wird. Nadeln mit 3 H₂O aus feuchtem Ä. oder verd. Ä., F. 72°, wasserfreie Stäbchen aus Lg., F. 139–140°, [α]_D²⁰ = –9,7° in Ä. Die Lsgg. in O-Säuren fluorescieren blau. Gibt die Thalleiochin- u. Erythrochinr. u. ist beständig gegen sd. verd. Säuren. — *Jodmethylat*, C₂₁H₂₇O₂N₂J (II). Darst. in k. CH₃OH. Nadelchen aus Ä., F. 242–244° (Zers.), [α]_D²² = –39,3° in Ä. — *Dijodmethylat*, C₂₂H₃₀O₂N₂J₂. In CH₃OH (Rohr, 110–120°, 12 Stdn.). Gelbe Prismen aus Ä., Zers. bei 232–234°. — *N-Oxyd*, C₂₀H₂₁O₃N₂ (III). Durch Erwärmen mit 30%_{ig} H₂O₂ (20 Min.), mit wenig W. verd. Nadeln aus W. mit 3 H₂O, dann aus Aceton mit ¹/₄ C₃H₆O, F. 110° (Gasentw.), [α]_D²⁰ = –21,3° in Ä. *Pikrat*, Krystallpulver, F. 190° (Zers.). *Dihydrojodid* ölig. — *Hydrobromidperbromid*, C₂₀H₂₅O₂N₂Br₃ (IV). Mit Br in Chlf. Krystalle aus Eg. oder absol. Ä., Zers. bei 210°. Mit Br in Eg. entsteht ein Br-reicheres, sonst gleiches Prod. von F. 219–221° (Zers.). Der HBr entstammt Nebenrkk. — *Hydrobromapochinidin* (*Hydrobromcupreidin*) (V). I oder Chinidin mit 49%_{ig} HBr im Rohr 8 Stdn. auf 140° erhitzen, 12 Stdn. stehen lassen. Dabei fällt das *Dihydrobromid*, C₁₉H₂₃O₂N₂Br₂, 2 HBr, aus, sechseckige Tafeln, nach Waschen mit Eg. F. 238° (Zers.), sll. in W., sonst swl., [α]_D²² = +181,8° in W. Daraus mit NH₄OH in geringem Überschuß die freie Base, weißes Pulver, bei ca. 180° sinternd, F. 202° (Zers.), ll. in Ä., Ä., Aceton, Chlf., l. in wässr. Laugen u. NH₄OH, [α]_D²¹ = +201,9° in Ä. — *Isocinchin* (VI, R = H). 1. Sulfat von I (dargestellt mit 1 Mol. H₂SO₄ in absol. Ä. + Ä.) 2 Stdn. auf 135–140° erhitzen, mit k. W. auslaugen, alkalisieren, ausäthern. 2. I mit 25%_{ig} Essigsäure im Rohr in CO₂-at 30 Stdn. auf 100° erhitzen, alkalisieren, ausäthern. Reinigung über das *Hydrojodid*, C₂₀H₂₅O₂N₂J + 1,5 H₂O, Nadeln aus W., F. 189°, [α]_D²² = +30,7° in Ä. Die freie Base ist ein zähes Öl, l. außer in W. u. Lg. Gibt mit Diazobenzolsulfonsäure + Alkali allmählich kirschrote Färbung. — *N-Acetylderiv.*, C₂₂H₂₆O₃N₂. Mit Acetanhydrid + Na-Acetat (W.-Bad), mit NH₄OH alkalisieren, ausäthern. Langsam erstarrendes Öl, undeutliche Krystalle aus Lg., F. 97°, ziemlich beständig gegen ver-

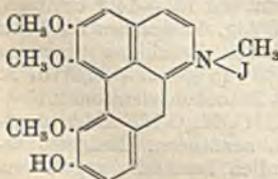


seifende Agenzien. *Hydrojodid* ölig, wl. in W. — *N-Nitrosoderiv.* ölig. Gibt in verd. HCl mit KJ ein öliges, langsam erstarrendes *Hydrojodid*, $C_{20}H_{23}O_3N_3J$, Krystallpulver aus A. + Ä., F. 98° (Zers.). — *N-Methylisochinin*, $C_{21}H_{25}O_2N_2$ (VI, R = CH₃). 1. Durch Schütteln von VI (R = H) in Ä. mit CH₃J ohne oder schneller mit Zusatz von 15⁰/₀ig. NaOH, im letzteren Falle Bldg. harziger Nebenprodd. 2. Durch 5-std. Kochen von II mit 10⁰/₀ig. NaOH. Stäbchen aus A. + W., F. 108—110°, $[\alpha]_D^{24} = +16,8^{\circ}$ in A. *Hydrojodid*, $C_{21}H_{27}O_2N_2J + H_2O$, Nadelchen, F. 248—250° (Zers.). *Pikrat*, Nadelchen aus A., F. 226° (Zers.). — *Jodmethylat*, $C_{22}H_{29}O_2N_2J$. In wenig k. CH₃OH, nach einigen Stdn. etwas Ä. zusetzen. Täfelchen aus W., Stäbchen mit 1 CHCl₃ aus Chlf., F. 235 bis 236° (Zers.), $[\alpha]_D^{22} = +31,1^{\circ}$ in A. — *Bromisochinin*, $C_{20}H_{23}O_2N_2Br$ (VII, R = H). Aus VI (R = H) mit Br in Eg., nach Zus. von W. u. NH₄OH ausäthern, halbfestes Prod. mit Essigester, Aceton u. sd. Ä. reinigen. Unregelmäßige Krystalle, F. 140—141° (Zers.). Bindet hartnäckig Lösungsm. — *N-Methylderiv.*, $C_{21}H_{25}O_2N_2Br$ (VII, R = CH₃). Aus VI (R = CH₃) mit Br in Chlf., mit verd. HBr ausschütteln, wss. Lsg. mit NH₄OH alkalisieren, ausäthern. Nadelchen aus verd. A., F. 155° (Zers.). Bindet hartnäckig Lösungsm. — *Apo-N-methylisochinin*, $C_{20}H_{24}O_2N_2$ (VIII). VI (R = CH₃) mit 15⁰/₀ig. HBr im Rohr 8 Stdn. auf 140° erhitzen, W. u. NaOH bis zur Lsg. des erst gebildeten Nd. zusetzen, mit Ä. durchschütteln, konz. NH₄Cl-Lsg. zugeben, ausäthern. Nach Kneten mit Aceton auf Tonteller rhomb. Platten aus CH₃OH oder verd. A., F. 238°, $[\alpha]_D^{20} = +16^{\circ}$ in A. *Pikrat*, gelbes Krystallpulver aus W., F. 235° (Zers.). — *Jodmethylat*, $C_{21}H_{27}O_2N_2J$. In k. CH₃OH (12 Stdn.). Nach Auskochen mit Aceton dicke Platten aus CH₃OH + Ä., dann W. (Kohle), F. 267° (Zers.). (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres. Serie A. 1929. 340—60. Juli. 1929. Lwów, Techn. Hochsch.) LB.

Jō Go, *Untersuchungen über die koreanische Corydalisknolle*. I. Vf. hat aus 600 kg dieser Knolle (*Corydalis ternata*, Nakai) ca. 2 kg Rohalkaloide erhalten u. diese in nichtphenol. u. phenol. Bestandteile zerlegt. — Nichtphenol. Alkaloide: 1. *Protopin*, $C_{20}H_{19}O_5N$, Prismen, F. 207°, opt.-inakt. Kein OCH₃. GOEBELSche Rk. (Phloroglucin + H₂SO₄) positiv. *Hydrochlorid*, $C_{26}H_{20}O_5NCl$. — 2. *β-Homocheilidomin*, $C_{21}H_{23}O_5N$, Prismen, F. 159—160°, zl. in NH₄OH. Enthält 2 OCH₃. GOEBELSche Rk. positiv. *Hydrochlorid*, $C_{21}H_{24}O_5NCl$, leichter l. als voriges. — 3. *l-Canadin*, $C_{20}H_{21}O_4N$. Aus der Mutterlauge der beiden vorigen. Nadeln aus A., F. 134—135°, $[\alpha]_D^{20} = -297,5^{\circ}$. Enthält 2 OCH₃. GOEBELSche Rk. positiv. *Chloroplatinat*, gelbe Nadeln, Zers. bei 220°. *Jodmethylat*, hellgelbe Krystalle, F. 232—235°. — Phenol. Alkaloid: *l-Corydin*, $C_{20}H_{23}O_4N + \frac{1}{2} H_2O$, nach öfterem Umkrystallisieren F. 151°, $[\alpha]_D^{20} = -206^{\circ}$. Enthält 3 OCH₃. GOEBELSche Rk. negativ. Mit FeCl₃ braunrot. Ist der opt. Antipode des GADAMERSchen d-Corydins. *Jodmethylat*, Krystalle, F. 190 bis 191°, Zers. bei 204°, $[\alpha]_D^{20} = -156^{\circ}$. *Benzoylderiv.*, $C_{22}H_{27}O_5N$, durch Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid, hellgelbe Krystalle, F. 207°. *Acetylderiv.* nicht, erhältlich. Die von GADAMER beschriebene Verb. von F. 112° scheint das essigsäure Salz zu sein. Erhitzt man l-Corydin mit Jodtinktur auf 100°, so entsteht *Dehydrocorydiniumjodid*, Zers. bei 248°, welches durch Zn u. H₂SO₄ zu *d,l-Corydin*, sandige Krystalle, F. 167—168°, reduziert wird. (Journ. pharmac. Soc. Japan 49. 125—26. Sept. 1929.)

LINDENBAUM.

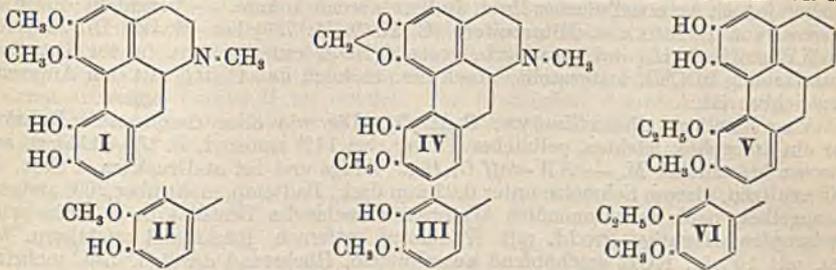
Jō Go, *Untersuchungen über die koreanische Corydalisknolle*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Aus der Mutterlauge des l-Corydins hat Vf. ein 5. Alkaloid isoliert, welches mit l-Corydin isomer ist. Die freie Base ist in Ä. schwerer l. als l-Corydin, das Hydrochlorid in W. viel leichter l. als l-Corydinhydrochlorid, was die Trennung ermöglicht. Das Alkaloid, $C_{20}H_{25}O_4N + \frac{1}{2} H_2O$, bildet rhomb. Blättchen, F. 185°, ll. in A., Ä., Chlf., wl. in PAe., ll. in Lauge. $[\alpha]_D^{20} = +198-200^{\circ}$. Enthält 3 OCH₃ u. 1 NCH₃. Mit FeCl₃ rotbraun. *Hydrochlorid*, F. 247° (Zers.). *Hydrobromid*, F. 215° (Zers.). Das *Benzoylderiv.* ist hellgelb, klebrig u. bildet ein *l-Ditartrat*, Drusen, F. 217—218°, $[\alpha]_D^{17} = +69,5^{\circ}$. Mit nascerendem Diazomethan entsteht ein *Monomethyläther*, dessen *l-Ditartrat* Nadeln von F. 223—225° (Zers.), $[\alpha]_D^{17} = +153,5^{\circ}$ in A. bildet.



Diese Zahlen stimmen ziemlich gut mit den von GADAMER u. SPÄTH für *Corytuberindimethyläther* gefundenen überein (vgl. auch OSADA, C. 1928. I. 76). Das neue Alkaloid ist also mit dem von GADAMER (1911) durch partielle Methylierung des Corytuberins erhaltenen *Isocorydin* ident. — Durch Jodtinktur wird *Isocorydin* zu *Dehydroisocorydiniumjodid* (nebenst.; Formeln der Alkaloide vgl. nachst. Ref.) oxydiert,

gelbe Krystalle, Dunkelfärbung gegen 200°, Zers. bei 228—230°. Dasselbe wird durch Zn u. H₂SO₄ zu *d,l*-Isocorydin, Prismen, F. 185°, reduziert. Neutralisiert man dieses mit l- bzw. d-Weinsäure, so fällt zuerst *d*-Isocorydin-*l*-ditartrat bzw. *l*-Isocorydin-*d*-ditartrat aus. — l-Corydin liefert mit Diazomethan ebenfalls obigen Corytuberindimethyläther. (Journ. pharmac. Soc. Japan 49. 126—28. Sept. 1929.) LB.

Jō Go, Untersuchungen über die koreanische Corydalisknolle. III. Konstitution des Corydins und Isocorydins. (II. vgl. vorst. Ref.) GADAMER u. Mitarbeiter haben folgende Formeln aufgestellt: Corytuberin I, Corydin II, Isocorydin III (fortgelassene Reste wie in I), Bulbocapnin IV. Formel IV ist durch SPÄTH u. Mitarbeiter (C. 1928. I. 1967) als richtig erwiesen worden, während II u. III noch unsicher sind. Vf. hat



Bulbocapninäthyläther in V übergeführt u. dieses zu VI methyliert, andererseits *d*-l-Corydin u. Isocorydin äthyliert. Dabei hat sich VI mit *d*-Corydinäthyläther als ident. erwiesen. Folglich ist die Verteilung der Formeln umzukehren: Corydin III, Isocorydin II. — Bulbocapninäthyläther. Aus IV in absol. A. mit äth. Diazoäthanlg. Sirupös. Hydrochlorid, F. 254°. — Phenolbase V. Voriges mit Phloroglucin in 50%/ig. H₂SO₄ bis zur Lsg. kochen, noch konz. H₂SO₄ zugeben, längere Zeit auf 100° erhitzen (roter Nd.), mit NaOH stark alkalisieren, Filtrat nach Zusatz von NH₄Cl ausäthern. Gelblich, sirupös, an der Luft veränderlich. — Epicorytuberinmethyläthyläther (VI). Aus vorigem mit nascierendem Diazomethan. Gelbbraun, sirupös. Hydrobromid, gelbliche Nadeln, Dunkelfärbung gegen 215°, F. 232—234° (Zers.). *l*-Ditartrat, hellrotbraune Nadeln, Sintern bei 200°, F. 206° (Zers.). — Äthylieung der anderen Alkaloide ebenfalls mit Diazoäthan. Die Prodd. sind auch sirupös. Die Hydrobromide u. *l*-Ditartrate des *d*- u. *l*-Corydinäthyläthers verhalten sich wie die Salze von VI. — Isocorydinäthyläther (nach II). Hydrobromid, F. 245—246°. *l*-Ditartrat, F. 234—235°. (Journ. pharmac. Soc. Japan 49. 128—29. Sept. 1929.) LINDENBAUM.

Karl Beaucourt, Zur Kenntnis von Harzbestandteilen. I. Über die Boswellinsäure aus *Olibanum* (Weihrauchharz). TSCHIRCH u. HALBEY haben 1898 aus *Olibanum* eine einbas. Säure von der Zus. C₃₂H₅₂O, isoliert u. *Boswellinsäure* genannt. Dieselbe gab keine Acylderivv. u. kein Oxim. Vf. hat in Anlehnung an die Vorschrift genannter Autoren die Droge mit A. extrahiert, Rückstand der alkoh. Lsg. so lange mit W.-Dampf behandelt, bis die Menge des übergehenden äth. Öls nur noch sehr gering u. anscheinend konstant war, Harzkuchen in A. gel., Lsg. tropfenweise in dest. W. eingerührt, Harzmilch vorsichtig mit verd. HCl bis zur völligen Koagulation versetzt, gelblichen Nd. abgeseugt, mit höchstens 50° w. W. chlorfrei gewaschen, an der Luft getrocknet, Umfällung wiederholt, bis das Filtrat farblos u. nicht mehr bitter war. Das Prod. war ein farbloses, leichtes, beim Reiben stark elektr. Pulver. Es wurde in Ä. gel. u. die Lsg. mit 1%/ig. KOH erschöpfend extrahiert, wobei die zuerst sich bildenden Emulsionen durch Zusatz von festem KOH behoben wurden. Die alkal. Auszüge wurden nach nochmaligem Ausäthern bei mäßiger Wärme vom Ä. befreit u. mit HCl angesäuert. Die gallertig ausfallende *Boswellinsäure* wurde durch Erwärmen in der Fl. grobpulverig u. war nach Waschen u. Trocknen annähernd rein. — Bei dem Vers., die Säure durch Hochvakuumdest. zu reinigen, ergab sich, daß der Kp. sich nicht unter den Zers.-Punkt drücken läßt. Das Destillat enthielt außer einem sauren Anteil vorwiegend indifferentere Substanzen. Als Hauptprod. wurde in einer Menge von 34% der angewandten Säure ein KW-stoff C₃₀H₄₈ isoliert. Der saure Anteil (ca. 5% der angewandten Säure) war eine Harzsäure, deren Analysen auch auf C₃₂H₅₂O₄ stimmten. Im Ausfriergefäß (—80°) fanden sich Essigsäure u. wenig terpenartig riechendes Öl. — Der KW-stoff C₃₀H₄₈ ist ein neues Triterpen. Er kommt mit seinem F. dem VESTERBERG'schen *d*- α -Amyren (Amyrilen) vom F. 134—135° nahe, aber die ganz verschiedenen

Drehwerte u. kristallograph. Eigg. schließen eine Identität aus. Über den Chemiesmus seiner Bldg. aus der Boswellinsäure (Verlust von $C_2H_4O_4$) läßt sich noch nichts sagen, auch nicht darüber, ob die Essigsäure, von der ca. 40% gefunden wurden, derselben Rk. oder einer Nebenrk. entstammt. Abspaltung von 2 CO u. 2 H₂O kommt, da eine Carbonsäure vorliegt, nicht in Frage. — Der KW-stoff ist ungesätt. gegen Br, gesätt. gegen KMnO₄, in Aceton, nimmt in Amylätber in Ggw. von Pt oder PtO₂ genau 1 H₂ u. aus Benzopersäure 1 O auf, enthält also zweifellos nur $\overline{\text{C}}$. Damit im Einklang steht auch das Ergebnis der Bromtitrierung in CS₂ bei -5° bis zum kurzen Bestehenbleiben der Gelbfärbung, wobei schon bedeutend früher HBr abgespalten wird. Die Rk.-Lsg. hinterließ eine amorphe, violette, beim Anreiben mit A. orange-gelb werdende M., aus welcher jedoch kein definiertes Prod. isoliert werden konnte. — Veranlaßt durch die Unterss. von RUZICKA u. Mitarbeitern (C. 1929. II. 733) hat Vf. das Dihydroprod. des KW-stoffs C₃₀H₁₈ auf sein Verl. gegen C(NO₂)₄ untersucht u. in der Tat Gelbbraunfärbung in Chlf. festgestellt. Auch hieraus folgt, daß C₃₀H₁₈ mit den Amyrenen vergleichbar ist.

Versuche. *Boswellinsäure*, C₃₂H₅₂O₄. Die wie oben dargestellte Rohsäure war ein amorphes, leichtes, gelbliches Pulver, bei 142° sintern, F. 150—151° zu sehr viscoser bräunlicher M. — *KW-stoff* C₂₀H₁₈. Vorige erst bei at-Druck ca. 1 Stde. auf 160° erhitzen, viscose Schmelze unter 0,02 mm dest., Badtemp. nicht über 260° steigern, braungelbes, nach verbrennendem Weihrauch riechendes Destillat in A. aufnehmen, verdampfen, flüchtige Prodd. mit W.-Dampf entfernen, Rückstand ausäthern, äth. Lsg. mit 10%/ig. KOH erschöpfend ausschütteln, Rückstand der äth. Lsg. mehrfach aus Ä. + A. (1:1) umkristallisieren. Nadelchen, F. 126—127°, fast unl. in k. A., wl. in sd. A. u. Eg., ll. in Ä., Bzl., Chlf. $[\alpha]_D^{18.5} = +183^\circ$ in Bzl., $[\alpha]_D^{22} = +225,2^\circ$ in Chlf. Kristallograph. Eigg. vgl. Original. — Die aus obigen alkali. Auszügen isolierte Säure C₃₂H₅₂O₄ zeigte nach Reinigung über das Ba-Salz u. Umfällen aus Ä. + W. F. 95—98° nach Sintern bei 80°. (Monatsh. Chem. 53/54. 897—913. Okt. 1929. Wien, Techn. Hochsch.)

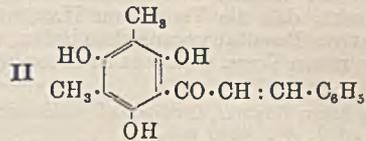
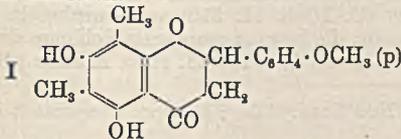
LINDENBAUM.

Alexander Rollett, *Untersuchungen über das Brein aus Manila-Elemiharz*. Dem neben den Amyrinen im Elemiharz aufgefundenen *Brein* hat VESTERBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39 [1906]. 2468) die Formel C₃₀H₄₈(OH)₂ zugeschrieben. Durch eine Änderung in der Darst. des Rohamyrens ist es Vf. gelungen, das seit VESTERBERGS Unterss. nicht wiedergefundene Brein in kleiner Menge zu erhalten. Es zeigte nach Reinigung aus A. F. 180—190°, entsprechend den VESTERBERGSchen Krystallen B, u. gab auch das von diesem Autor beschriebene *Acetylderiv.* Durch Reinigung mit Eg. stieg aber der F. auf 218—219°. Es liegt nicht etwa eine Umlagerung vor, denn Rohbrein bleibt beim Erhitzen mit 10%/ig. H₂SO₄ unverändert. Die tiefer schm. Präparate enthalten also nur eine schwer entfernbare Verunreinigung. Brein bildet ein *Dibenzoylderiv.* CrO₃-Oxydation führte mit schlechter Ausbeute zu einem *Keton*, jedoch ließ sich nach seinen Analysen u. denen seines Oxims noch nicht entscheiden, ob es sich um ein Diketon oder einen Ketonalkohol handelt. KMnO₄ in Aceton greift Brein nicht an. Obige Formel dürfte richtig sein. Es liegt ein disk. oder sek.-tert. Alkohol vor.

Versuche. *Brein*, C₃₀H₅₀O₂. Aus Elemiharz flüchtige Bestandteile mit W.-Dampf abgetrieben (ca. 200 ccm aus 2 kg), Rückstand nach Erstarren zu Pulver zerrieben, dieses mehrfach mit A. auf der Maschine geschüttelt, wobei das Rohamyren zurückbleibt, Auszüge so weit wie möglich eingeengt u. stehen gelassen, wobei sich langsam Krystalle ausscheiden. Nach ca. 1/2 Jahr honigartige M. abgesaugt, Krystalle aus A. umkristallisiert. F. 180—190°, spätere Anteile 170—180°. Zur weiteren Reinigung in w. Eg. gel., filtriert u. stehen gelassen. Perlmutterglänzende Plättchen, F. 218—219°. Krystallisiert aus A. mit 1 C₂H₅OH, welcher leicht abgegeben wird. — *Diacetylderiv.*, C₃₄H₅₄O₄, aus A. u. Aceton, F. 195°. — *Dibenzoylderiv.*, C₄₄H₅₈O₄. Mit Benzoessäureanhydrid oder Benzoylchlorid bei 150°. Nadeln mit 1 C₂H₅OH aus A., F. 209—210°. H₂SO₄-Lsg. gelbrosa, gelb fluorescierend. — *Verb.* C₃₀H₄₈O₂ (Diketon) oder C₃₀H₄₈O₂ (Ketonalkohol). Mit CrO₃ in Eg. (W.-Bad). Nadeln aus Aceton u. A., F. 161—163°. H₂SO₄-Lsg. rötlichgelb, später gelbbraun. *Oxim*, aus A., F. 246 bis 248° (Zers.). (Monatsh. Chem. 53/54. 231—36. Okt. 1929. Graz, Univ.)

LINDENBAUM.
Shin-ichiro Fujise, *Die Bestandteile von Matteucia orientalis*. MUNESADA (C. 1927. I. 1984) hat aus Wurzeln u. Stengeln genannter Pflanze eine kristallisierte Substanz isoliert, diese *Matteucinol* genannt u. ihr die Formel C₁₄H₁₄O₄ erteilt, obwohl die OCH₃-Zahl dazu nicht paßte. Vf. hat aus Blättern u. Stengeln 2 kristallisierte

Substanzen von FF. 200° u. 174° erhalten, deren Trennung große Schwierigkeiten bereitete, weil sie Mischkrystalle bilden. Verb. 174° ist ident. mit obigem Matteucinol, besitzt aber die Zus. $C_{18}H_{18}O_5$, zu der auch die OCH_3 -Werte gut stimmen. Matteucinol gibt mit Mg u. HCl in CH_3OH die rote Farbrk. der Flavanone (vgl. SHINODA, C. 1928. II. 50), u. auch sein Absorptionsspektrum ist mit dem dieser Körperklasse fast ident. Es liefert mit Diazomethan in Ä. einen *Monomethyläther*, welcher noch phenol. Charakter besitzt. Man darf daher annehmen, daß ein OH die Stellung 5 einnimmt, in welcher es bekanntlich schwer methylierbar ist. Verb. 200° besitzt die Zus. $C_{17}H_{16}O_4$, kein OCH_3 , im übrigen dieselben Eigw. wie Matteucinol u. wird daher *Desmethoxymatteucinol* genannt. — Die Kalischmelze des rohen Matteucinols (Gemisch mit der Desmethoxyverb.) bei 150—160° lieferte *p-Methoxyzimtsäure*, *2,4-Dimethylphloroglucin* (F. 161—162°) u. eine gelbe, mit Desmethoxymatteucinol isomere Verb., welche mit Mg u. HCl keine Farbrk. gibt u. daher zweifellos das entsprechende *Chalkon* darstellt. Auf Grund dieser Befunde wäre dem Matteucinol Formel I, der Desmethoxyverb. die OCH_3 -freie Formel u. deren Isomeren Formel II zu erteilen. Die Richtigkeit dieser Auffassung wurde durch Synthese von I nach dem von SHINODA u. SATO (C. 1928. II. 1885) benutzten Verf. bewiesen.



Versuche. Die Pflanzenteile wurden mit Aceton extrahiert. Die Reinigung des Extraktes wird ausführlich beschrieben. Das schließlich resultierende Rohprod. lieferte, mehrfach aus CH_3OH u. Xylol krystallisiert, zuerst Desmethoxymatteucinol. Aus den Mutterlaugen wurde Matteucinol isoliert. — *Matteucinol* oder *5,7-Dioxy-6,8-dimethyl-4'-methoxyflavanon*, $C_{18}H_{18}O_5$ (I), farblose Nadeln aus CH_3OH , F. 174°, unl. in verd. Soda, l. in Laugen (gelb). Mit $FeCl_3$ blaviolett. — *Methyläther* oder *5-Oxy-6,8-dimethyl-7,4'-dimethoxyflavanon*, $C_{19}H_{20}O_5$, Nadeln aus CH_3OH , F. 100°. Mit $FeCl_3$ in Ä. grün. — *Desmethoxymatteucinol*, $C_{17}H_{16}O_4$, sehr hellgelbe Platten aus Xylol, rechteckige Prismen aus Ä., F. 200°. Mit Mg u. HCl in CH_3OH orangefrot. — *Methyläther*, $C_{18}H_{18}O_4$, hellgelbe rechteckige Prismen aus CH_3OH , F. 109°. Mit $FeCl_3$ grün. — *Chalkonderiv.* $C_{17}H_{16}O_4$ (II), gelbe Krystalle aus CH_3OH , F. 169—170°. Mit $FeCl_3$ grünlichgrau, auf Zusatz von Soda violett. H_2SO_4 -Lsg. rot. — Synthese von I: Lsg. von 2,4-Dimethylphloroglucin u. p-Methoxyzimtsäurechlorid in Nitroblz. + etwas Ä. mit $AlCl_3$ versetzen, über Nacht stehen lassen, Ä. durch kurzes Erwärmen auf 50°, Nitroblz. durch W.-Dampf entfernen, Rückstand in 5%ig. KOH lösen, mit CO_2 fällen. Nadeln aus CH_3OH , F. 172—173°, ident. mit dem Naturprod. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 11. 111—18. 12/7. 1929. Tokio.) LINDENBAUM.

E. Biochemie.

T. Reiter und D. Gabor, *Zelleitung und Strahlung*. Vff. bestätigen die Angaben von GURWITSCH (vgl. C. 1928. II. 671) über mitogenet. Strahlen, die von wachsenden Zellen ausgehen u. andere wachsende Zellen zu beschleunigtem Wachstum anregen können. Die Strahlung verhält sich in bezug auf Spiegelung, Brechung, Beugung u. Absorption etwa wie Strahlen von 340 $m\mu$ Wellenlänge. Es gelang auch, mit Licht dieser Wellenlänge aus künstlichen Lichtquellen das Wachstum von Zellen zu beeinflussen, doch waren die angewandten Energien viel größer als die von Zellen gelieferten Energien. Die Intensität der natürlichen mitogenet. Strahlen ist so gering, daß sie durch die photograph. Platte selbst bei 48-std. Exposition nicht sicher nachgewiesen werden können. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 1928. Sondernummer 1—184. Siemensstadt, Physikal. Lab. d. Wernerwerkes, M. d. SIEMENS & HALSKE A.-G.) KREBS.

J. Schwemmle, *Mitogenetische Strahlen*. Vf. unterzieht die bisher vorliegenden Unterss. über mitogenet. Strahlung einer krit. Betrachtung. Aus den keineswegs eindeutigen Verss. von GURWITSCH u. Mitarb., REITER u. GÁBOR (vgl. vorst. Ref.) u. anderen Autoren werden die Schwankungen berechnet u. graph. dargestellt. Vf. kommt zu dem Schluß, daß bis jetzt das Problem der mitogenet. Strahlen von einer Klärung noch weit entfernt ist. (Biolog. Ztrbl. 49. 421—37. 1929. Berlin.) SIMON.

Karl Bělár, *Zellteilung und Strahlung*. Referat des biolog. Teiles der Arbeit von REITER u. GABOR (vgl. vorvorst. Ref.): Zellteilung u. Strahlung, Berlin 1928. (Naturwiss. 17. 375—79. 24/5. 1929.) KREBS.

F. G. Houtermans, *Zellteilung und Strahlung*. Referat des physikal. Teiles der Arbeit von REITER u. GABOR (vgl. vorvorst. Ref.): Zellteilung u. Strahlung, Berlin 1928. (Naturwiss. 17. 379—81. 24/5. 1929.) KREBS.

G. Frank, *Das mitogenetische Reizminimum und -maximum und die Wellenlänge mitogenetischer Strahlen*. Die Widersprüche zwischen den Ergebnissen von REITER u. GABOR u. von GURWITSCH (vgl. vorst. Ref.) erklärt der Vf. durch Anwendung verschiedener Lichtintensitäten. (Biolog. Ztrbl. 49. 129—41. 1929. Moskau, Histolog. Inst. d. Univ.) KREBS.

A. Gurwitsch, *Die mitogenetische Strahlung aus den Blättern von Sedum (latifolium). Eine Erwiderung an G. Haberlandt*. Neue Induktionsverss. des Vf. mit Breien aus dem Mesophyll von *Sedum latifolium* (Detektor: Hefeagarkulturen von *Nadsonia fulvescens*) ergaben nach Verlauf von 18—24 Stdn. einen *positiven u. konstanten mitogenet. Effekt*. Früher ausgeführte Verss. mit Brei der gelben Rübe hatten das gleiche Ergebnis: negativ mit frischem Brei, positiv mit einem solchen von 24 Stdn. Vf. bemerkt, daß die Verss. von HABERLANDT (C. 1929. II. 310) von vornherein ein negatives Resultat voraussehen ließen, u. glaubt, die hieraus gezogenen Schlüsse durch seine neuen Verss. widerlegt zu haben. (Biolog. Ztrbl. 49. 449—51. 1929. Moskau.) SIM.

Ross Aiken Gortner, *Outlines of biochemistry*. New York: Wiley; London: Chapman & Hall 1929. 8°. 30 s. net.

Antonio de Gregorio-Rocasolano, *Tratado de Bioquímica*. Zaragoza: Gambón 1929. (612 S.) 4°. M. 30.—

E₁. Enzymchemie.

Emerson R. Miller, *Die chemische Natur der Enzyme*. Vf. hat aus einem Pilz (einer noch nicht bestimmten Art) eine wss. Lsg. hergestellt, die nach Filtration durch gewöhnliches Filterpapier sehr klar war u. eine starke Aktivität gegen 3,4-Dihydroxyphenylalanin hatte. Das akt. Prinzip war durch eine Cellophanwand dialysabel. Es ist daraus zu schließen, daß es Tyrosinasen gibt, die nicht kolloidal sind oder doch zwischen dem kristalloiden u. kolloiden Zustand stehen. (Science 70. 356—57. 11/10. 1929. Alabama, Polytechnic Inst., Agricultur. Exper. Station.) WADEHN.

Eugen Bamann und Maria Schmeller, *Zur Kinetik der Esterhydrolyse durch Enzyme*. I. Mitt. (Vgl. auch C. 1929. II. 311.) Untersucht wurde die Abhängigkeit der Wrkg. verschiedener Leberesterasen (Mensch, Schaf, Hund, Kaninchen, Pferd, Rind) von der Konz. des Substrates u. von der [H⁺]. Die zu Anfang der Rk. pro Zeiteinheit umgesetzte absol. Menge *Methylbutyrat* bzw. die Menge der entstehenden Säure wird als Maß für die Konz. der Esterase-Ester-Verb. angesehen u. es wird aus der Maximalumsatzgeschwindigkeit — mit Vorbehalt — auf dissoziationsfreie Bindung des Enzyms geschlossen. Sie wird beim Schaf, Mensch, Kaninchen u. Pferd bei verschiedenen Konz., nämlich bei 0,009- (0,018-) bzw. 0,036-, 0,073-, 0,097-, 0,14-mol. Lsg. erreicht; beim Rind kommt sie auch in der am meisten konz. Lsg. (0,014-mol.) nicht zustande. Die scheinbaren Dissoziationskonstanten der Esterase-Ester-Verb. für Schaf, Hund, Mensch (zwei Beispiele) u. Kaninchen betragen 0,00126, 0,00282, 0,00794 (0,00871) bzw. 0,0100, die Affinitätskonstanten 794, 354, 125 (114) bzw. 100. Aus den Aktivitäts-*p_s*-Kurven geht deutlich hervor, daß es kein Konz.-Gebiet gibt, das durch eine gleiche Lage der Kurvenstücke ausgezeichnet ist. Dies hat zur Folge, daß bei der willkürlich gewählten Esterkonz. der Best.-Methode aus Rk.-Geschwindigkeiten nie ein (auch nur angenähertes) Maß für Enzymmengen zum Zwecke des Vergleichs hergeleitet werden kann. Wählt man eine verhältnismäßig hohe Esterkonz. (0,8 g Methylbutyrat : 100 ccm), so ist bei hochaffinen Enzymen die optimale Konz., die in sehr engen Grenzen liegt, überschritten u. die maximale Rk.-Geschwindigkeit ist bis auf die Hälfte (Schafleber) herabgemindert; bei niederaffinen Enzymen (z. B. Rind, Pferd) wird nur eine teilweise Bindung an das Substrat erreicht u. es entgeht daher ein unbekannter Bruchteil der Best. Die Tatsache, daß die Schwankungen der Affinität zu Estern niederer Fettsäuren ebenso groß sein können wie die Affinitätsunterschiede zwischen Leberesterase u. Pankreaslipase des Schweines, kann für die Frage der Identität oder Verschiedenheit der Esterasen u. Lipasen verschiedener Organe von Bedeutung werden. — Für die Verseifung von Buttersäuremethyl ester durch verschiedene Esterasen werden verschiedene Optima der Rk. gefunden: Mensch

$p_H = 7,0$; Rind $p_H = 7-8,3$; Hund $p_H = 7-8,9$; Kaninchen $p_H = 8,3-9,5$. — Im Anschluß an diese Befunde stellen die Vff. theoret. Betrachtungen an, die im Original nachgelesen werden müssen. (Ztschr. physiol. Chem. 183. 149—67. 12/8. 1929. München, Bayr. Akad. d. Wiss.)

HESSE.

César Pi-Suner Bayo, *Studien über die Dismutation von Methylglyoxal und Phenylglyoxal durch das Enzym grüner Blätter. Versuche mit Lindenblättern.* Vf. stellte fest, daß grüne Lindenblätter das Enzym Ketonaldehydmutase enthalten. Ein Brei von frischen Blättern bewirkte die Dismutation sowohl von zugesetztem Methylglyoxal als auch von Phenylglyoxal. In Übereinstimmung mit den mit anderen Blätterarten erzielten Resultaten von NEUBERG u. KOBEL (C. 1928. II. 2478) wurde auch durch Lindenblätter aus Methylglyoxal inakt. Milchsäure u. aus Phenylglyoxal d(—)-Mandelsäure gebildet. Die Dismutation verläuft ausgeprägt asymm., denn die Ausbeute an Mandelsäure beträgt 83% u. letztere ist prakt. reine lävogyre Form. (Biochem. Ztschr. 213. 495—500. 8/10. 1929. Berlin-Dahlem- Kaiser-Wilhelm-Inst. für Biochemie.)

KOBEL.

A. N. Adowa und I. A. Smorodinzew, *Zur Kenntnis der Proteasennatur.* III. Mitt. *Der Parallelismus zwischen der nach dem Verschwinden des Substrats und der Zunahme der Carboxylgruppen bestimmten Aktivität der Pepsinpräparate.* (II. vgl. C. 1929. II. 896.) Es konnte gezeigt werden, daß eine Reihe von Pepsinpräparaten, die geordnet wurden nach ihrer Fähigkeit, ein Substrat (Casein, Edestin, Gelatine, Eier- u. Muskeleiweiß) zum Verschwinden zu bringen, diese Reihenfolge beibehielten, wenn man sie nach der Abbaufähigkeit, gemessen an der Titration der entstehenden Carboxylgruppen, ordnete. Daraus folgt, daß die einfachen Methoden zur Best. der Proteasewirkg. (GROSS, FULD-LEVISSOHN, METT) dieselben Resultate ergeben wie die Titration der Carboxylgruppen nach WILLSTÄTTER. Bei der Einw. von Pepsin auf Casein u. Gelatine, welche weniger angegriffen wird als das Casein, kommt es kaum zu einer Zunahme der Aminosäuren, sondern nur zu einer Steigerung der nach WILLSTÄTTER bestimmbaren Peptidcarboxyle. Die Geschwindigkeit der durch Titration verfolgten Spaltung von Casein u. Gelatine folgt der Regel von SCHÜTZ-BORISSOW. (Ztschr. physiol. Chem. 183. 133—48. 12/8. 1929. Moskau, 2. Univ.)

HESSE.

P. Rona und R. Ammon, *Asymmetrische Estersynthese durch Pankreasesterase.* Unter gewissen Bedingungen bildet das fettspaltende Enzym des Schweinepankreas aus der d,l-Milchsäure mit größerer Geschwindigkeit den Amylester der d-Milchsäure. Die unverestert zurückgebliebene Milchsäure enthielt neben der d,l-Form das rechtsdrehende Zinklactat der linksdrehenden Milchsäure, u. die aus dem fermentativ gebildeten Ester isolierte u. in Zn-Salz übergeführte Milchsäure enthielt neben dem Racemat das linksdrehende Zinklactat der rechtsdrehenden Milchsäure. (Klin. Wchschr. 8. 1539. 13/8. 1929. Berlin, Charité.)

FRANK.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

L. Model, *Über den Einfluß der capillaraktiven Stoffe auf das Wachstum der Tuberkelbazillen.* Humane Tuberkelbazillen wurden auf einem synthet. Nährboden mit Glycerinzusatz gezüchtet u. oberflächenakt. Lsgg., A., Amylalkohol, Octylalkohol, Aceton, Chloralhydrat, ölsaures Na, Lecithin u. a. hinzugesetzt. Bei einer Oberflächenspannung von 0,700 wird das Wachstum der Tuberkelbazillen gehemmt. Diese Hemmung kann durch Zusatz von Paraffin wieder aufgehoben werden. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 113. 214—18. 30/7. 1929. Moskau, Inst. soz. Krankh.)

SCHNITZER.

Kentaro Harada, *Antiformin- oder Schwefelsäureverfahren bei der Tuberkelbazillenzüchtung?* Sowohl die Vorbehandlung des Untersuchungsmaterials (Auswurf) mit H₂SO₄, wie diejenige mit Antiformin als Vorbereitung des Kulturverf. bringt eine Schädigung der Tuberkelbazillen mit sich. Eine Überlegenheit der H₂SO₄ besteht nicht. Beide Verff. leisten nicht wesentlich mehr als die gründliche Bakterioskopie. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 113. 266—70. 30/7. 1929. Berlin, VIRCHOW-Krankenh.)

SCHNITZER.

René Dubos, *Die Rolle der Kohlehydrate bei biologischen Oxydationsreduktionsversuchen mit Pneumokokken.* (Vgl. C. 1929. I. 3110.) Bouillonkulturen von Pneumokokken haben abhängig von ihrem Geh. an bestimmten Stoffwechselprodd. reduzierende Eigg. Gewaschene Pneumokokkenleiber reduzieren in Ggw. von Traubenzucker die in den früheren Reff. genannten Indicatoren; die Schnelligkeit der Rk. ist abhängig von der Zahl der Keime, der Farbstoffkonz. u. der Empfindlichkeit des Farbstoffs; ebenso werden SH-Verbb. oxydiert. Pneumokokken u. Traubenzucker

bilden bei Luftzutritt *Peroxyde*. Die Methylenblaud. ist komplexer Natur, der eine Anteil gehört dem Nährboden an u. kann durch Waschen von den Leibern entfernt werden, während der 2. Anteil waschbeständig, aber hitzelabil ist. (Journ. exp. Med. 50. 143—60. 1/8. 1929. New York, ROCKEFELLER Inst.) SCHNITZER.

W. R. Albus, *Einfluß der Oberflächenspannung auf das Wachstum der Lactobacillen*. Hauptsächliche Testbakterien: *Lactobacillus bulgaricus*, *L. acidophilus* u. *L. casei*. Nährboden mit 1% Pepton, 1% Hefe, 1% Rindfleischextrakt u. 1% Lactose. Indicator: Bromkresolpurpur. Einstellung der Oberflächenspannung mit Na-Ricinoleat. *L. bulgaricus* wächst am besten bei 42,6—45,6 Dynen; *L. acidophilus* bei 40,4 Dynen, während *L. casei* teils bei 42,6, teils bei 40,4 Dynen gedeiht. Das Verf. ist vielleicht differentialdiagnost. brauchbar. (Journ. Bacteriology 16. 197—202. 1928. U. S. A., Dep. of Agriculture. Sep.) SCHNITZER.

M. Korssakowa, *Chemie des Denitrifikationsprozesses*. II. (Vgl. C. 1928. II. 777.) Denitrifizierende Bakterien können, in Abhängigkeit von ihrem Verh. zu Nitraten unter anaeroben Bedingungen, in 2 Gruppen eingeteilt werden: Eine Bakteriengruppe kann sich entwickeln u. Nitrate reduzieren, wenn diese als einzige N-Quelle vorhanden ist; die andere Gruppe erfordert die Einführung des NH_3 - oder Amino-N. Dieser Unterschied kann als ein physiologisches Merkmal für die Klassifikation der Denitrifikatoren betrachtet werden. Für die Bakterien der II. Gruppe stellen die Aminosäuren sowohl ein N-, wie C-Quelle dar. Diese Bakterien vermögen in O-freiem Medium nicht zu gären; es muß ihnen entweder Luft-O oder Nitrat-O zur Verfügung stehen. Sie enthalten Desamidase, die Amid-N leicht abzuspalten vermag; Amino-N wird erst während des Oxydationsprozesses abgespalten. (Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S. 1928. 341—46.) SCHÖNFELD.

G. Mezzadrolì, E. Vareton und T. Babes, *Wirkung von ultravioletten Strahlen auf die Bildung von Zuckern und Aldehyden in Bicarbonat und Kohlensäurelösungen*. Die früheren Verss. (vgl. C. 1929. II. 1522) wurden mit Lsgg. von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, KHCO_3 u. CO_2 fortgesetzt. Um der schädlichen Einw. des bei der Einw. ultravioletter Strahlen auf diese Lsgg. gebildeten Ozons entgegenzuwirken, wurden verschiedene Stoffe zugesetzt, die das Ozon zu binden bzw. zu zerstören vermögen (Zn, Mg, Pb, kolloides $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, Norit, Carboraffin). Das Reduktionsvermögen der Bicarbonatlsgg. nimmt mit der Dauer der Bestrahlung zu u. erreicht sein Maximum nach 30 Min. (in offenen Gefäß); im geschlossenen Quarzgefäß wird das Maximum in Ca-Bicarbonatlsgg. nach 1 Stde., in KHCO_3 -Lsgg. nach 2 Stdn. erreicht u. ist an sich größer, als im offenen Gefäß; bei fortgesetzter Bestrahlung nimmt das Reduktionsvermögen wieder rasch ab. In den CO_2 -Lsgg. findet bei dauerndem Einleiten von CO_2 eine konstante Zunahme des Reduktionsvermögens statt. Zusätze der erwähnten kolloidalen Stoffe u. Katalysatoren haben eine erhebliche Steigerung des Reduktionsvermögens der Lsgg. zur Folge. Die Höchstausbeute an reduzierenden Stoffen wurde in $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lsgg. in Ggw. von Mg erzielt. (Chim. et Ind. 21. Nr. 2 bis. 637—40. Febr. 1929.) SCHÖNFELD.

H. R. Stiles, W. H. Peterson und E. B. Fred, *Die Natur der Säuren, die bei der Vergärung von Mais durch Clostridium acetobutylicum entstehen*. Vff. bestimmen die während der Gärung von Mais mit *Clostridium acetobutylicum* zu verschiedenen Zeiten entstandenen Mengen Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, A., Butylalkohol, u. Aceton. Innerhalb der ersten 30 Stdn. wird wenig Ameisensäure gebildet, erst wenn die Gesamtsäure absinkt, tritt sie reichlicher auf. Essigsäure u. Buttersäure sind anfänglich in fast gleich großer Menge vorhanden, auf dem Höhepunkt der Acidität die letzte in geringem Überschuß, während später die Buttersäure überwiegt. Die Ameisensäure stellt offenbar die Vorstufe für den Zerfall in CO_2 u. H_2 dar. — In Ggw. von CaCO_3 werden ca. 40% der intermediär gebildeten Säuren als Ca-Salze festgehalten. Darin sind enthalten 0,4% Ameisensäure, 42,1% Essigsäure u. 57,5% Buttersäure. Außerdem scheint eine 4. flüchtige Säure darin vorzukommen. Auch die nicht flüchtigen Säuren wurden untersucht u. in 2. Fraktionen, die α -Oxysäuren u. eine Restfraktion getrennt. Letztere scheint in den späteren Stadien der Gärung, nach Überschreitung des Aciditätsmaximums teilweise zerstört zu werden. Die α -Oxysäurerefraktion beträgt in dem 1. Stadium der Gärung ca. 20% u. steigt schließlich auf 35% der gesamten nichtflüchtigen Säuren an. Wie durch Oxydation der α -Oxysäuren zu den Aldehyden der nächsten niederen C-Reihen gezeigt wurde, sind in dieser Fraktion mehrere α -Oxysäuren enthalten. Es wurde ein Nitrophenylhydrazon vom

F. 92—93° erhalten, das jedoch nicht identifiziert werden konnte. (Journ. biol. Chemistry 84. 437—53. Okt. 1929. Madison, Univ.) OHLE.

James A. Hawkins und **Donald D. van Slyke**, *Vergleich der Geschwindigkeiten der Zuckerverwandlung und der Kohlendioxydbildung während der Vergärung der Glucose*. Vff. messen die Geschwindigkeit, mit der die Glucose bei der Vergärung mit Hefe aus der Gärslg. verschwindet u. vergleichen sie mit der Geschwindigkeit der CO₂-Entw. Diese erfolgt in den Anfangsstadien der Gärung etwa halb so schnell wie die Glucose verschwindet. (Journ. biol. Chemistry 84. 243—47. 1929. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) OHLE.

K. Watanabe, *Die chromolytische Studie der Hefe. IV. Über die Zuckerarten der Hefe*. (III. vgl. C. 1928. II. 1452.) Es werden mkr. Unterss. über den Nachweis von *Glykogen*, *Hefegummi* u. *Hemicellulose* in den Zellen von *Blastomyces*, *Debaryomyces Leopoldi* u. *Monilia macedoniacus* beschrieben. Glykogen findet sich als kleines Körnchen, das am besten mit einer Lsg. von 20,0 KJ + 7,0 J in 100,0 W. färbbar ist. Hefegummi, der sich mit Jodslg. hellbraun färbt, ist in den Zellen an Eiweiß gebunden. Die Hemicellulose, welche den Hauptbestandteil der Zellmembran bildet, zeigt die Rkk. einer zwischen Mannan u. Mannocellulose stehenden Substanz. Die Membran besteht entgegen den Angaben von WILL nicht aus zwei verschiedenen Schichten, sondern die äußere u. die innere Schicht stellen die extremen Prodd. des stufenweisen Überganges zwischen Mannan u. Mannocellulose dar. (Japan. Journ. Dermatology Urology 28. 5 Seiten. 1928. Sep.) HESSE.

K. Watanabe, *Die chromolytische Studie der Hefe. V. Über die anorganischen Bestandteile der Hefe*. (IV. vgl. vorst. Ref.) An den im vorst. Ref. genannten Hefen wurden histochem. folgende anorgan. Bestandteile nachgewiesen: *Calcium*, das durch Überführen in CaSO₄, weiter in PbSO₄ u. dieses endlich in PbS in Form von schwarzen Körnern nachweisbar ist, u. *Kalium*, das zunächst übergeführt wird in Kaliumhexanitritokobaltiat, welches dann als CoS sichtbar gemacht wird; Schwefel, sowie Eisen konnten nicht nachgewiesen werden, was aber auch an den angewandten Nachweismethoden liegen kann. (Japan. Journ. Dermatology Urology 28. 2 Seiten. 1928. Sep.) HESSE.

Handbuch der pathogenen Mikroorganismen. 3. Aufl. Neu bearb. u. hrsg. von W. Kolle, Rudolf Kraus, Paul Uhlenhuth. Lfg. 37. Bd. 10, S. 185—636. Jena: G. Fischer; Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1929. 4^o. M. 38.—

James Small, *Hydrogen-ion concentration in plant cells and tissues*. Berlin: Gebrüder Borntraeger 1929. (XII, 421 S.) gr. 8^o. = Protoplasma-Monographien. Vol. 2. Lw. nn. M. 30.—

E₅. Tierphysiologie.

Sigmund Fränkel und **Gabriele Monasterio**, *Über die Chemie der Keimdrüsen. I. Mitt. Über die Auffindung einer Substanz der Zusammensetzung (CH₃)₃-N₆C₆H₁₃O₅ im Hoden*. Der essigsäure Auszug von 12 kg frischer Hodensubstanz wurde im Vakuum auf 1 l konzentriert u. noch warm in A. gerührt. Die alkoh. Lsg. gab beim Einengen in unter vermindertem Druck eine Krystallisation. Die gefundene Substanz ist in W. ll., in A. schwer l., die wss. Lsg. reagiert neutral u. fällt weder mit Bleislsg., noch mit Sublimatlsg., Pikrinsäure u. Phosphorwolframsäure; FeCl₃ u. J-KJ geben keine Rk., ebenso nicht NaNO₂ + Essigsäure u. Phenylhydrazin; eine Amino- oder Carboxylgruppe war nicht nachzuweisen. Der Elementaranalyse entspricht die Formel C₉H₂₂N₆O₅. Die Methylimidbest. ergab die Ggw. von 3 Methylgruppen. Die Verb. ist opt.-akt., [α]_D²¹ = +173,91°, c = 0,46% (Biochem. Ztschr. 212. 61—65. 31/8. 1929. Wien, Labor. d. Ludwig Spiegler-Stiftung.) WADEHN.

K. Tanaka, *Über den Einfluß des Hodens auf die Organmilchsäure und das Lactacidogen des Muskels und der Leber*. Nach Verfütterung von Hodenpulver steigt der Milchsäuregeh. im Ohrvenen- u. Carotisblut an, nach Hodenexstirpation fällt er ab. (Folia endocrinologica Japonica 5. 28—29. 20/7. 1929. Kyoto, I. med. Klin. Univ.) WAD.

Carl R. Moore und **T. F. Gallagher**, *Über die Verhinderung der Folgen der Kastration bei Säugetieren nach Injektion von Hodenextrakten*. Es werden mehrere Tests zur Erforschung des männlichen Sexualhormons beschrieben: Der Beweglichkeitstest der Spermatozoen in den Nebenhoden von Meerschweinchen (C. 1928. II. 2159); der Ejakulationstest am Meerschweinchen, der zytolog. Prostatatext u. der Samenblasentest an der Ratte. Durch elektr. Reizung des Gehirns gelingt es beim n. Meer-schweinchen, eine künstliche Ejakulation — Entleerung der Samenblasen u. der

Prostata — herbeizuführen, die bei kastrierten Tieren wegen des Versiegens der Sekretion nicht stattfindet. An der Prostata u. der Samenblase treten nach der Kastration Schrumpfung auf, der typ. Veränderungen im histolog. Bilde vorhergehen. Durch Injektion von Lipoidextrakten von Hoden gelang es, sämtliche Kastrationsfolgen aufzuheben. (Amer. Journ. Physiol. 89. 388—94. 1/7. 1929.) WADEHN.

R. Brühl, *Das Vorkommen von weiblichem Sexualhormon und Hypophysenvorderlappenhormon im Blute und Urin von Neugeborenen.* Im Fruchtwasser u. im Nabelschnurblut ist ebenso wie im Harn von Neugeborenen bis zum 4. Tag weibliches Sexualhormon durch Einspritzung von 1,8 cem der betreffenden Fl. in 6 Portionen über 48 Stdn. stets nachzuweisen. In der Milch ist es in einigen Fällen zu finden. — Das Vorderlappenhormon — Rk. I nach ZONDEK u. ASCHHEIM — ließ sich in der Hälfte der untersuchten 18 Fälle im Harn am 1. u. 2. Tag nach der Geburt nachweisen; im Nabelschnurblut fand es sich immer, in der Milch nur einmal. — Die Sekretion der Brüste bei Neugeborenen dürfte auf das Absinken des Sexualhormonspiegels zurückzuführen sein. (Klin. Wehschr. 8. 1766—67. 17/9. 1929. Göttingen, Univ.-Frauen-Klin.) WAD.

S. Veshnjakov und **A. Lipschütz**, *Über Versuche zur Gewinnung des weiblichen Sexualhormons aus dem Harn der Schwangeren.* Der zur Sirupkonsistenz eingeeengte Harn wurde mit A. (1 l auf 10 l Harn) versetzt, der entstehende Nd. mit A. gewaschen u. die vereinten alkoh. Lsgg. unter vermindertem Druck eingeeengt (auf 150 cem bei 10 l Ausgangsmaterial). Das Konzentrat wird ausgeäthert u. der Rückstand vom Ä. mit 10%_{ig}. Lauge auf dem Wasserbad behandelt. Die trübe dunkle wss. Lsg. wird 8—10-mal mit viel Ä. extrahiert. Die 2. bis letzte Ausschüttelung wird eingeeengt, der Rückstand ist gelb u. wird in A. gel. Zur Injektion wird die alkoh. Lsg. verd. Die 1. Ä.-Ausschüttelung wird mit W. vielfach ausgezogen, die wss. Auszüge werden im Vakuum eingeeengt. — Der Reinheitsgrad der Präparate betrug 0,01—0,001 mg für 1 Mäuseinheit. Ausbeute etwa 5000 Einheiten aus 1 l Mischharn der letzten Schwangerschaftsperiode. (Biochem. Ztschr. 210. 348—52. 29/7. 1929. Concepcion, Chile; Physiol. Inst. Univ.) WAD.

Harald Siebke, *Die Behandlung der Ovarialinsuffizienz mit Sexualhormon.* Die therapeut. Leistungsfähigkeit der Hormonpräparate läßt sich objektiv am Wachstumstest u. am Regeltempotest prüfen. Der Wachstumstest ist positiv, wenn es gelingt, aus einem unterentwickelten, kleinen leistungsschwachen Uterus als Zeichen vegetativer Ovarialinsuffizienz einen voll entwickelten Uterus zu machen, der den Anforderungen des mensuellen Cycles u. der Gravidität gewachsen ist. Klin. bedeutet dies Besserung u. Heilung der durch Ovarialinsuffizienz bedingten menstruellen Beschwerden. Der Regeltempotest ist positiv, wenn es gelingt, bei Amenorrhöe u. unregelmäßigen Blutungen einen regelmäßigen menstruellen Cycles zu erzielen. Beide Teste, einzeln oder zusammen, wurden durch *Menformon* mit höchstens 4 Kuren erzielt, falls nicht gleichzeitig anderweitige (plurigranduläre) Störungen vorlagen. Aussichtslos ist die Hormontherapie bei Amenorrhöe nach Fettsucht u. Infantilismus. (Münch. med. Wehschr. 76. 1752—55. 18/10. 1929. Kiel, Univ.) FRANK.

Herbert M. Evans und **Miriam E. Simpson**, *Ein Vergleich der durch Hypophysentransplantate und durch Extrakte aus Schwangerenharn am Ovar unreifer Tiere hervorgerufenen Veränderungen.* Die Minimaldosis ist die geringste Substanzmenge, die bei 50% der Tiere Öffnung der Vagina, Entw. der Follikel u. Bldg. von Corpora lutea oder diesen ähnlichen Körpern veranlaßt. Die Implantation von dem Mehrfachen der Minimaldosis Hypophysenvorderlappen hat innerhalb weiter Grenzen ein entsprechendes Ansteigen des Gewichtes der Ovarien u. der Zahl des Corpus luteum-Körper in ihnen zur Folge. Eine derartige Proportionalität besteht beim Anwachsen der injizierten Extraktmenge nicht. Bei der Injektion selbst der 50—160-fachen Menge steigt das Ovargewicht nur um das Doppelte bis Dreifache, die Zahl der Corpus luteum-Körper ist nur wenig vermehrt. Dieses andere Verh. des aus Schwangerenharn gewonnenen Hormonextraktes ist nicht oder nur zum Teil den Resorptionsverhältnissen zuzuschreiben. Die in 16 Anteilen täglich 4 Tage lang injizierte Dosis hatte nur einen wenig stärkeren Effekt als wenn sie einmal täglich 4 Tage lang gespritzt wurde. Nur sehr lange Zuführung — 10 Tage lang — großer Extraktmengen führte zu einem Wachstum der Ovarien u. einer Bldg. so zahlreicher Gelbkörper, wie sie nach Implantation vom 2—3-fachen der Minimaldosis in 4 Tagen zu beobachten gewesen war. (Amer. Journ. Physiol. 89. 381—87. 1/7. 1929. Univ. of Calif., Departm. of Anatomy.) WADEHN.

Herbert M. Evans und **Miriam E. Simpson**, *Über die Verschiedenheit des Hormongehaltes des Hypophysenvorderlappens der Geschlechter bei der Ratte.* Im Vorderlappen des

erwachsenen männlichen Tieres findet sich $3\frac{1}{2}$ -mal mehr Hormon u. im Vorderlappen des infantilen 50 g schweren männlichen Tieres $1\frac{1}{2}$ -mal mehr Hormon als in dem des erwachsenen Weibchens. Nach der Kastration steigt der Hormongeh. beim Männchen um das $2\frac{1}{2}$ -fache, beim Weibchen um das 6-fache an. (Amer. Journ. Physiol. 89. 375—78. 1/7. 1929. Univ. of California; Departm. of Anat.) WADEHN.

Sigmund Fränkel und Gabriele Monasterio, Über eine Proteidätherschwefelsäure aus dem Hypophysenvorderlappen. Frische Vorderlappen wurden unter Zusatz von NaHCO_3 (5 g auf 300 g Drüse) fein zerrieben, zentrifugiert u. der ungel. Rückstand mehrmals mit W. ausgeholt. Die blank geschleuderte Fl. opalesciert stark u. hat einen rötlichen Ton; sie wird dialysiert, blank geschleudert u. ein CO_2 -Strom bis zum Aufhören der Fällung eingeleitet. Alle Operationen bei $+1^\circ$. Der entstandene Nd. wird abgeschleudert, mit CO_2 -gesätt. W. gewaschen u. in äußerst verd. NH_3 gel. Nach Abzentrifugieren des Ungelösten wird erneut mit CO_2 gefällt u. das Umfällen mehrfach wiederholt. Ausbeute etwa 2,28 g aus 300 g Drüse. — Die Zus. des gereinigten Nd. in %: C = 57,70—57,96; H = 9,09—9,33; N = 11,31—11,38; P = 0,39—0,37; S = 3,69—3,40; S in Form von H_2SO_4 = 2,87—2,85. Die Proteidätherschwefelsäure gibt positive Biuret-, Xanthoprotein- u. MILLONSCHE Rk., negative HOPKINS- u. MOLISCH-Rk., sie ist cystinfrei. — Durch Trocknen der Verb. über H_2SO_4 im Vakuum wird sie zum Teil in NH_3 unl. — Die frisch hergestellte, in NH_3 gel. Substanz wirkt ungemein beschleunigend auf die Blutgerinnung. (Biochem. Ztschr. 211. 259—63. 24/8. 1929. Wien, Lab. d. LUDWIG SPIEGLER-Stiftung.) WADEHN.

Sigmund Fränkel und Gabriele Monasterio, Über eine Proteidätherschwefelsäure in der Leber. (Vgl. vorst. Ref.) Frische vermahlene Rindsleber wird mit dem gleichen Gewicht an W. u. 40 cem n. Essigsäure verrieben, zentrifugiert, die Lsg. auf $60-70^\circ$ erwärmt, filtriert, das abgekühlte Filtrat mit Trichloressigsäure versetzt, so lange eine Trübung erfolgt, filtriert u. mit Bleicarbonat neutralisiert. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt u. mit H_2S entbleit. Nach der Entfernung des H_2S durch CO_2 wird das Filtrat mit der doppelten Menge A. versetzt, die Fällung abgetrennt u. das Filtrat im Vakuum stark konz. u. dialysiert, bis die Außenfl. nicht mehr saure Rk. zeigt. Der in der Hülse bleibende Anteil wird wieder eingengt, mit dem doppelten Vol. A. gefällt u. das Filtrat nach erneutem Einengen mit sehr viel A. versetzt. Der Nd. wird gesammelt u. vorsichtig getrocknet. — Diese Proteidätherschwefelsäure gibt die Biuret-, MILLON- u. MOLISCH-Rk., es fehlt in ihr die Tryptophan-, Phenylalanin- u. Cystingruppe. Die Kohlehydratk. stammt weder von Galaktose, noch Pentose. Von den Fällungsrrk. fallen die mit konz. HNO_3 , Uranylacetat, Kaliumquecksilberchlorid, Pikrinsäure u. Pikrolonsäure negativ aus, FeCl_3 gibt weder Fällung, noch Färbung. Phosphormolybdänsäure gibt positive Fällungsrrk. — Die Verb. reagiert stark sauer, u. ist mit $\frac{1}{100}$ n. KOH titrierbar. Hieraus läßt sich als niedrigstes Mol.-Gew. 1570 bestimmen. — Die N-Bestst. ergaben 13,74—13,91%. (Biochem. Ztschr. 211. 264—69. 24/8. 1929. Wien, Lab. d. LUDWIG SPIEGEL-Stiftung.) WADEHN.

K. Tanaka, Über den Einfluß der Nebennierenrinde auf die Organmilchsäure und das Lactacidogen des Muskels. Bei Verfütterung von Nebennierenrindenpulver fällt der Milchsäuregeh. im Ohrenvenen- u. Carotisblut etwas ab, die Milchsäure in der weißen Muskulatur des Oberschenkels ist deutlich vermehrt, das Lactacidogen stark vermehrt. Subcutane Einspritzung des Extrakts wirkt gleichsinnig, aber stärker als die Verfütterung. (Folia endocrinologica Japonica 5. 29—30. 20/7. 1929. Kyoto, I. med. Klin. Univ.) WADEHN.

A. F. Woods, Die Sekretion des Adrenalins. Es kann der Fall eintreten, daß die Faktoren, welche normalerweise das Wachstum der Adrenalin produzierenden Zellen regulieren, fehlerhaft arbeiten. Eine Stapelung von Adrenalin, die das physiolog. Maß um das 30—50-fache überschreitet, ist zuweilen die Folge. Die plötzliche Ausschwemmung der gespeicherten Adrenalinorräte kann dann Krankheit oder Tod veranlassen. (Science 70. 357. 11/10. 1929. U. S. Departm. of Agriculture.) WADEHN.

C. F. Cori, Die Resorptionsgeschwindigkeit des Adrenalins aus subkutanem Gewebe. CANNON hatte behauptet, daß die von C. F. CORI u. G. T. CORI (C. 1929. I. 767) zu ihren Kohlehydratstoffwechsellverss. subcutan injizierte Menge von 0,2 mg Adrenalin pro kg Ratte ungeheuer groß sei, u. daß die unter diesen Bedingungen erzielten Resultate durch unphysiolog. Störungen bedingt wären. Die Resorption des subcutan gespritzten Adrenalins erfolgt aber so langsam — nach 1 Stde. sind noch 65%, nach 2 Stdn. noch 52% des auf diesem Wege zugeführten Adrenalins nicht in den Kreislauf

aufgenommen —, daß die Folgerungen CANNONS hinfällig sind. (Science 70. 355—56. 11/10. 1929. Buffalo, New York, State Inst. for the Study of Malignant Diseases.) WAD.

M. Nakano, *Über die Veränderung der Eingeweide durch Teer*. I. *Über die Veränderung der Schilddrüse*. Durch intravenöse Einspritzung von Teerolivenöl, Teerschlarlachrotöl oder Teerlanolingenemisch vergrößerte sich bei Kaninchen die Schilddrüse ausgesprochen; mikroskopisch waren Hypertrophie der Follikel epithelien, Verkleinerung der Follikel, Abnahme des Kolloids u. Ausfüllung der perifollikulären Gefäße u. Lymphocytenanhäufung im Interstitium zu konstatieren. Es trat das Bild einer Struma parenchymatosa diffusa auf. Die Ausbildung dieser Erscheinungen brauchte 3 Monate. In 2 Fällen waren ausgeprägte Verhornungen u. Cholesteatomblgd. der Wandepithelien der Kimentaschen zu beobachten. Der intravenöse eingespritzte Teer erreicht sofort das Lungengewebe u. verweilt dort sehr lange. (Folia endocrinologica Japonica 5. 26. 20/7. 1929. Kyoto, Pathol. Inst. d. med. Akad.) WADEHN.

K. Mori, *Über die Beziehung zwischen Schilddrüse und Chinin hinsichtlich der Oxydasereaktion der einzelnen Organe*. Mehrtägige Fütterung von Kaninchen mit Chinin hydrochloric. (0,2 g pro Tag) hemmt die Oxydaserk. in den untersuchten Organen — Herz, Niere u. Leber. Die Verminderung der Oxydaserk. bleibt bei dem mit Schilddrüse gefütterten Tier bei gleichzeitiger Darreichung von Chinin aus. Es soll daher Chinin eine dem Schilddrüsenhormon in bezug auf die Oxydaserk. antagonist. Wrkg. haben. (Folia endocrinologica Japonica 5. 21—22. 20/7. 1929. Kyoto, I. med. Klin. Univ.) WADEHN.

T. Suzuki, *Über die Beziehung zwischen den verschiedenen innersekretorischen Drüsen und dem Jodstoffwechsel*. I. Mitt. *Die Beziehung zwischen der Schilddrüse und der Jodausscheidung im Harne*. Bei mit Schilddrüsenpulver gefütterten Kaninchen, denen 1 ccm 1%ig. KJ-Lsg. injiziert ist, ist die J-Ausscheidung beschleunigter als bei n. ernährten, aber sonst gleich behandelten Tieren. Die ausgeschiedene Gesamt-J-Menge ist bei Schilddrüsenfütterung größer. Nach totaler Entfernung der Schilddrüse ist die J-Ausscheidung 1—3 Wochen nach der Exstirpation verzögert, die ausgeschiedene Gesamtmenge vermindert, später unterscheidet sich die J-Ausscheidung kaum noch von dem eines n. Tieres. (Folia endocrinologica Japonica 5. 23—24. 20/7. 1929. Kyoto, I. med. Klin. Univ.) WADEHN.

T. Suzuki, *Über die Beziehung zwischen den verschiedenen innersekretorischen Drüsen und dem Jodstoffwechsel*. II. Mitt. *Die Beziehung zwischen dem Corpus luteum, der Nebennierenrinde und der Jodausscheidung im Harne*. (Vgl. vorst. Ref.) N. u. schilddrüsenlose Kaninchen werden mit Corpus luteum u. mit Nebennierenrinde gefüttert u. die J-Ausscheidung nach der intravenösen Injektion von 1 ccm 1%ig. KJ-Lsg. untersucht. Beim n. Tier wird in beiden Fällen die J-Ausscheidung verzögert u. die ausgeschiedene Gesamt-J-Menge vermindert. (Folia endocrinologica Japonica 5. 25. 20/7. 1929.) WADEHN.

T. Kamei, *Über den hemmenden Einfluß des Chinins auf gewisse Schilddrüsenwirkungen*. (Experimentelle Studien über Gewebsatmung, Metamorphose und Stoffwechsel.) Schilddrüsenextrakt steigert, Chinin hemmt die Atmung der Leber- u. Nierenschnitte von Mäusen; unter geeigneten Bedingungen heben sich die Wrkkg. beider Substanzen völlig auf. — Die Beschleunigung der Larvenmetamorphose von Rana japon. wird durch Chinin gehemmt. — Chinin drückt sowohl bei langdauernder, als auch bei nur einmaliger Einw. den Gaswechsel von mit Thyroxin gefütterten Bufolarven herab. — Die Gewebsatmung u. die anaerobe Glykolyse der Darmschlingen der mit Thyroxin gefütterten Bufolarven nehmen im Frühstadium merklich zu. Chinin hemmt beide Rkk. (Folia endocrinologica Japonica 5. 22—23. 20/7. 1929. Kyoto, I. med. Klin. Univ.) WADEHN.

Harry A. Charipper, *Studien über die Arneth-Zahl*. XII. *Über den Einfluß der Einspritzung von Schilddrüsenextrakt auf die Zahl der polymucleären Leukocyten bei perennibranchiaten Amphibien (Necturus maculosus)*. Die Zahl der Polynucleären bei Necturus maculosus ist von der bei Mensch u. Kaninchen gefundenen wenig verschieden. Die Injektion von Schilddrüsenextrakt führt zu einer Verminderung der vielgelappten Leukocyten u. zu einer Vermehrung der wenig gelappten Leukocyten, insbesondere der der Klasse I. Diese Veränderungen sind der Stärke u. der Zeit nach, in der sie eintreten, direkt abhängig von der verabfolgten Schilddrüsendosis. (Quarterly Journ. exp. Physiol. 19. 109—13. 1928. New York, Univ. Coll., Departm. of Biol.) WADEHN.

A. Fröhlich und E. Zak, *Beobachtungen über Änderungen der Permeabilität durch Thyroxin*. Permeabilitätsstudien am durch *Theophyllin* beeinflussten LAEWENTRENDELENBURG'schen Präparate zeigten ein verschiedenes Verh. der Frösche je nach der Jahreszeit. Die mit *Thyroxin* + *Theophyllin* vorbehandelten Winterfrösche verhielten sich in bezug auf die KJ-Permeabilität annähernd ebenso wie mit *Theophyllin* allein vorbehandelte Sommerfrösche. Es konnte somit in dieser Beziehung der jahreszeitliche Einfluß der Sommermonate nachgeahmt werden. (Klin. Webschr. 8. 1540. 13/8. 1929. Wien, Univ.)
FRANK.

G. Paasch und H. Reinwein, *Studien über Gewebsatmung*. V. Mitt. *Der Einfluß von Thyroxin, Adrenalin und Insulin auf den Sauerstoffverbrauch von überlebendem Rattenzwerchfell*. (IV. Mitt. vgl. C. 1929. I. 1227.) Die Hinzufügung von Thyroxin, Adrenalin u. Insulin hatte beim überlebenden Rattenzwerchfell keine Steigerung des O₂-Verbrauchs zur Folge. (Biochem. Ztschr. 211. 468—74. 24/8. 1929. Würzburg, Med. Klinik.)
WADEHN.

Richard Stephan, *Über perorale Insulinwirkung und perorale Insulintherapie*. Die Wrkg. des über den Portaderweg dem Organismus zugeführten *Insulins* ist eine zweiphasige: einmal eine direkte, im Sinne der Substitution, deren Intensität im 24 Stdn.-Vers. peroral gegenüber der subcutanen Zufuhr im allgemeinen erheblich zurückbleibt, zweitens eine indirekte, Vitalität u. Funktionsleitung der Inselzelle im positiven Sinne beeinflussende, im kurzen Bilanzvers. überhaupt nicht in Erscheinung tretende Energieleistung. Vf. konnte beobachten, daß sowohl die direkte, wie insbesondere die indirekte Wrkg. des peroral zugeführten *Insulins* eine erhebliche Verstärkung erfährt, wenn das in Gallensäure gel. Insulinultraviolett vorbestrahlt wird. Es ist als sicher anzunehmen, daß die erzielten Resultate nur zu verstehen sind, wenn man eine vitaminartige Wrkg. auf die Inselzelle annimmt, oder die Ergebnisse mit denen der Lebersubstanztherapie in Parallele setzt. Der prakt. Wert bei Behandlung schwerer Diabetesformen liegt in einer Kombination der peroralen u. subcutanen Insulinzufuhr. (Münch. med. Webschr. 76. 1579—84. 20/9. 1929. Frankfurt a. M., St. Marienkrankenkh.)
FRANK.

Marga Ottow, *Erfahrungen mit peroralem Insulin bei kindlichem Diabetes mellitus*. Klin. Bericht. Peroral zugeführtes *Insulin* übt unzweifelhaft eine Wrkg. aus, der Effekt bleibt zeitlich hinter dem der subcutanen Applikation zurück. Das Verschwinden des Harnzuckers geht der Blutzuckersenkung um einige Zeit voraus. Das Präparat wurde ohne jdem Nachteile vertragen. Es scheint, als ob bei stomachaler Zufuhr eine Kumulation stattfindet, die schließlich eine Toleranzerhöhung durch Regeneration noch funktionstüchtigen Inselapp. bewirkt. Der peroralen Insulinzufuhr dürfte bei Behandlung des kindlichen Diabetes eine besonders große Rolle zukommen. (Münch. med. Webschr. 76. 1584—85. 20/9. 1929. Jena, Univ.)
FRANK.

Othmar Puesko, *Lävulose- und Lävulose-Insulingaben als Therapeutikum bei schwerer diabetischer Acidosis*. Klin. Bericht. Durch intravenöse *Lävulose*injektion, besonders in Kombination mit *Insulin*, konnte die diabet. Acidosis günstig beeinflusst werden. Durch intravenöse *Dextrose*gaben ist im allgemeinen eine raschere Einw. auf die Ketonkörper zu beobachten, die durch anschließende *Lävulose*gaben aufrecht erhalten werden kann. Eine Vermehrung des Zuckers in Blut u. Harn wurde nicht herbeigeführt, eher eine Verminderung. Perorale *Lävulose*gaben, event. in Verb. mit *Insulin*injektion, führten ebenfalls zu einer Drosselung der Ketonkörper u. Herunterdrückung des Zuckers im Harn. Allerdings war hierbei der Erfolg etwas langsamer. (Münch. med. Webschr. 76. 1755—57. 18/10. 1929. Graz.)
FRANK.

P. Bonem, *Nebenwirkungen von Insulin*. Es wird über 3 vom Vf. beobachtete Fälle von unangenehmen Nebenwrkgg. nach subcutaner Zufuhr von *Insulin* berichtet. Es scheint berechtigt, eine Substanz in den handelsüblichen *Insulin*präparaten anzunehmen, die Nebenwrkgg. im Sinne parenteraler oder enteraler Eiweißwrkgg. macht, u. unter Umständen den sonst glänzenden therapeut. Effekt der *Insulin*therapie gefährdet. (Münch. med. Webschr. 76. 1585—86. 20/9. 1929. Stuttgart, Städt. Katharinenhospital.)
FRANK.

W. Stepp und J. Sauer, *Untersuchungen über den Restkohlenstoff des menschlichen Blutes mittels Mikromethodik*. II. Mitt. *Über den Einfluß des Insulins auf den Restkohlenstoff von Diabetikern*. (I. vgl. C. 1929. II. 3168.) Die Restkohlenstoffbest. bei Diabetikern verschiedenen Grades ergab, daß nach *Insulin*behandlung die Beiseitigung der Acetonkörper im Blute bereits bewirkt wird, bevor der Blutzucker wesent-

lich absinkt. (Dtsch. Arch. klin. Med. 165. 232—34. Okt. 1929. Medizinische Universitätsklinik Breslau.) PAAL.

T. Mima, *Über den Einfluß der Außentemperatur auf den Zuckerstoffwechsel bei Ratten.* (I. u. II. Mitt.) Normale, schilddrüsenlose u. normale mit Schilddrüse gefütterte Ratten wurden einmal 18 Tage bei +7° u. später dieselbe Zeit bei 35° gehalten. Die Erscheinungen waren bei allen Tieren gleichartig, bei den schilddrüsenlosen Tieren am schwächsten, bei den mit Schilddrüse gefütterten Tieren am stärksten. Bei erniedrigter Außentemp. steigt der Blutzucker sofort nach dem Abkühlen an, erreicht nach 2—6 Stdn. seinen maximalen Wert u. fällt dann zum normalen ab. „Mit dem Abkühlen wird die Insulinhypoglykämie immer schwächer u. die Adrenalinhyperglykämie immer stärker als bei Zimmertemp.“ Bei erhöhter Außentemp. waren die Resultate wechselnd. (Folia endocrinologica Japonica 5. 27—28. 20/7. 1929. Kyoto, I. med. Klin., Univ.) WADEHN.

T. Suzuki, *Über den Einfluß des Insulins auf natürliche und erworbene Immunität.* III. Mitt. *Der Einfluß des Insulins auf die Normal- und Immunagglutininbildung.* (vgl. C. 1929. II. 762.) Die einmalige Injektion auch einer großen Dosis Insulin ist auf die Bldg. von Normalagglutinin u. auf die Bldg. von Immunagglutinin ohne Einfluß. Die über längere Zeit fortgesetzte tägliche Einspritzung von 1/3 Einheit Insulin vermehrt das Normalagglutinin nach 1—3 Wochen, u. zwar besonders bei solchen Kaninchen, die außer Insulin täglich 10 cem 10%/ig. Traubenzuckerlsg. erhalten haben. Eine Steigerung des Agglutintiters von mit Typhusbazillen vorbehandelten Tieren über das n. Maß hinaus tritt nach der gleichen Insulin-Traubenzuckerbehandlung ebenfalls ein. (Folia endocrinologica Japonica 5. 14—16. Juni 1929. Kyoto, Univ., I. med. Klin.) WADEHN.

K. Ichikawa, *Über den Einfluß von Milz, Schilddrüse und Insulin auf den Kohlenstoffgehalt und auf die Wasserstoffionenkonzentration des Blutes.* II. Mitt. *Über den Einfluß des Insulins und die Wechselbeziehung zwischen Insulin und Milz.* Nach Injektion von 1/3 Einheit Insulin pro kg Kaninchen fallen zunächst CO₂-Geh. u. pH-Wert des Blutes u. steigen dann über die Norm an. Werden 1/3 Einheit Insulin u. Traubenzucker (1,5 g auf 1 Einheit Insulin) injiziert, so steigt in der Mehrzahl der Fälle der CO₂-Geh. sofort über den n. Wert hinaus. Der pH-Wert ändert sich wie nach Insulin allein. Die Milzexstirpation wirkt hemmend auf die durch Insulin oder Insulin-Traubenzucker hervorgerufene Abnahme bzw. Zunahme des CO₂-Geh. u. pH-Wertes des Blutes. (Folia endocrinologica Japonica 5. 1—2. April 1929. Kyoto, Univ., I. med. Klin.) WADEHN.

H. Zwaardemaker, *Paradoxe und Automatische.* (Vgl. C. 1929. II. 183.) Eingehende Besprechung der elektr. Veränderungen im Herzmuskel. Nach Ansicht des Vf. erklärt seine Theorie der Automatie alle anscheinend paradoxen Erscheinungen. (Arch. Néerland. Physiol. Homme Animaux 14. 407—17. 1929. Utrecht.) F. MÜLLER.

H. G. K. Westenbrink und **Ph. Arons**, *Chemische Untersuchung über die Automatie.* (Vgl. C. 1929. II. 183.) Nach ZWAARDEMAKER soll eine akt. Substanz, das sog. „Automatin“, die Automatie des Herzens bewirken. Es wird versucht, diesen Stoff zu isolieren, der aus einem „Automatogen“ entstehen soll. Dieses wird durch Corpuscularstrahlen aktiviert. Es wird angenommen, daß das Automatogen ein an Kolloiden adsorbiertes Automatin ist. Durch die Bestrahlung wird es aus seiner Vereinigung mit Phosphatiden in Freiheit gesetzt. Die genaue Vorschrift für die Isolierung aus den Geweben s. Original. (Arch. Néerland. Physiol. Homme Animaux 14. 394—406. 1929. Amsterdam, Physiol. Lab. d. Univ.) F. MÜLLER.

W. Linzel und **T. Radefi**, *Über die Hämatinbildung aus CO-Hämoglobin und Oxyhämoglobin durch verdünnte Säuren.* (Vgl. C. 1926. I. 715.) Oxyhämoglobin- u. CO-Hämoglobinsgg. gleicher molarer Konz. liefern beim Versetzen mit verd. Säure Hämatinlsgg. von verschiedenem Farbstoffgeh. Der Unterschied beträgt 5—10% zuungunsten des Hämamins aus Oxyhämoglobin. Als Ursache der Erscheinung wird der Zerfall eines Teiles des Farbstoffs bei der Einw. verd. Säure auf Oxyhämoglobin angenommen. Diese Deutung steht im Einklang mit der Erfahrung, daß in Oxyhämoglobinsgg. bei der Einw. verd. Säure ionisiertes Fe in entsprechender Menge auftritt, in CO-Hämoglobinsgg. dagegen nicht. (Biochem. Ztschr. 203. 212—17. 9. Dez. 1928. Berlin, Landwirtschaftliche Hochschule, Tierphysiol. Inst.) BARZ.

Heinz Wulf, *Über die Wirkung von Parasympathicusgiften auf den Blutzucker.* Die Pilocarpinhyperglykämie kommt auch nach Durchschneidung des Rückenmarks in Höhe des Atlanto-Okzipitalgelenkes zustande. Sie wird durch Atropin u. Adrenalin

sowie durch Ergotamin gehemmt. Atropin hat keinen wesentlichen Einfluß auf den Blutzucker des n. nüchternen Kaninchens. (Biochem. Ztschr. 214. 382—88. 22/10. 1929. Hamburg, Pharmakolog. Inst., Krankenh. St. Georg.) SIMON.

D. Zuverkalow, I. Goldenberg und A. Silberstein, *Zur Biochemie der experimentellen Tollwut bei Kaninchen.* Experimentelle Tollwut ruft bei Kaninchen bestimmte Veränderungen im Bestand des Blutes hervor, die nicht insgesamt auf das Hungern der Tiere in der letzten Periode der Erkrankung zurückgeführt werden dürfen. Infizierung von Kaninchen mit Virusfixe bewirkt gegen Ende des Lebens dieser Tiere eine Depression einiger Stoffwechselforgänge. Vff. beobachteten während der Tollwut bei Kaninchen eine Verminderung im Geh. des Blutes an Gesamt-N u. P sowie an Ca u. K; Rest-N u. anorgan. P blieben fast unverändert. Bzgl. des Zuckers konnte mitunter eine Hyperglykämie festgestellt werden. (Biochem. Ztschr. 213. 109—15. 23/9. 1929. Charkow, Ukrain. San.-Bakteriolog. Inst.) SIMON.

Franz Kisch, *Beobachtungen über die Kreislaufwirkung des Histamins bei Kreislaufgesunden, Hypertonikern, Hypotonikern und Kreislaufinsuffizienten.* Verss. an Tieren (Katzen) u. an Menschen. Die im akuten Vers. auftretende Kreislaufwrkg. des Histamins in Form subcutaner Verabreichung von *Imido* (ROCHE) erscheint beim Kreislauf des gesunden Menschen durch eine im Maximum 12—18% betragende Blutdrucksenkung, durch eine Vergrößerung des Amplitudenfrequenzprod., sowie durch eine Vermehrung der Herzschlagfrequenz charakterisiert. Beim Hypertoniker ist die erfolgende Blutdrucksenkung intensiver als beim Kreislaufgesunden, hält aber manchmal nur kurze Zeit an u. macht dann einer bis weit über das Ausgangsniveau hinausgehenden Blutdrucksteigerung Platz. Beim Hypotoniker kommt meist eine geringgradigere u. weniger kontinuierliche Blutdrucksenkung zustande. Das Verh. Kreislaufinsuffizienter ist verschiedenartig. (Klin. Wehschr. 8. 1534—36. 13/8. 1929. Wien, Univ.) FRANK.

E. S. Guzman Barron, *Untersuchungen über den Stoffwechsel der Blutzellen.* IV. *Der Einfluß von Methylenblau auf den Sauerstoffverbrauch, Glykolyse und Milchsäurebildung bei Leukocyten.* In der letzten Mitteilung (III. C. 1929. I. 2790) hatte Vf. den Einfluß von Methylenblau auf den anaeroben Zuckerstoffwechsel von Erythrocyten untersucht. Im Gegensatz dazu bestimmt er nunmehr die Beeinflussung des aeroben Stoffwechsels von Leukocyten u. zwar aus Menschenblut, Hundelymphe u. Kaninchenbauchhöhlenexsudat. Der O₂-Verbrauch von n. u. patholog. Leukocyten (Leukämie, Polycythämie, Emyem) wurde durch Methylenblau in fast allen Fällen gesteigert, wenn auch weniger stark als bei den Erythrocyten. Dieser Sauerstoffmehrerverbrauch bewirkt einen Rückgang der Milchsäurebildung während des fermentativen Glucoseabbaus. Die Atmungssteigerung der Leukocyten durch Methylenblau wird durch Cyankaliumzusatz nicht verhindert u. es ist kein Unterschied im Verh. von Granulo- u. Nichtgranulocyten zu erkennen. — Man muß annehmen, daß die Glykolyse im Innern der Zelle vor sich geht u. kann daher die Methylenblauwrkg. durch die starke Absorption an der Oberfläche erklären, die die Rolle eines Wasserstoffacceptors sogar bei Ggw. von freiem O₂ möglich macht. Diese Annahme steht in gewissem Widerspruch zu WIELAND u. BERTHO (C. 1929. I. 913), die die Hemmung der bakteriellen Essigsäurebildung durch Methylenblau dadurch erklären, daß Methylenblau die Zellmauern nicht durchdringt u. der Leukokörper an der wirksamen Oberfläche adsorbiert wird. (Journ. biol. Chemistry 84. 83—87. Okt. 1929.) ZIMMERMANN.

E. S. Guzman Barron und George A. Harrop, jr., *Untersuchungen über den Stoffwechsel der Blutzellen.* V. *Der Stoffwechsel der Leukocyten.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Vff. vergleichen den Stoffwechsel von Granulocyten u. Nichtgranulocyten. Es mußte eine Methode gefunden werden, welche weder die Atmung noch die fermentativen Prozesse stört. Durch kurze Ä.-Narkose wird der respirator. Prozeß nicht beeinflusst, ebensowenig der fermentative. Längere Narkosen stören zuerst die Zellatmung. Amytal u. Urethan heben Atmung u. Glykolysevermögen auf. Für die Messungen wurde Blut verwandt, in dem entweder Granulocyten oder Lymphocyten in großer Überzahl vorhanden waren, während Lymphe aus dem Ductus thoracicus von Hunden das beste Material für Lymphocyten liefert. Die günstigsten Bedingungen für die Messung in vitro wurde in folgendem gefunden: niedrige Konz., kurzdauernde Verss., Zusatz von nicht atmungstörenden Gerinnungsverhinderern (reinstes Heparin), kurzes Zentrifugieren u. Vermeiden von Abkühlung. Beim Menschenblut war im ganzen ein Unterschied zwischen Lympho- u. Granulocytenstoffwechsel nicht festzustellen. Bei Hundelymphocyten war vielleicht durch optimale Konz. der O₂-Verbrauch höher

als bei leukämischen. Dagegen besitzen polynucleäre Leukocyten ein zweifellos höheres, bis zu fünffaches, aerob. u. anaerob. Glykolysevermögen als mononucleäre. Die „Pasteurk.“ von Lymphocyten gleicht dem n. Gewebe, von Granulocyten den Tumoren. (Journ. biol. Chemistry 84. 89—100. Okt. 1929. Baltimore, John Hopkins Hospital u. Univ.)

ZIMMERMANN.

Sz. Donhoffer und **M. Donhoffer-Mittag**, *Über die Wirkung gerinnungshemmender Stoffe auf die reduzierenden Plasmakolloide*. Bei Anwendung von Citrat, Fluorid u. Oxalat zur Gerinnungshemmung ergibt die BANGsche Methode im Plasma höhere Red.-Werte als im Serum. Hirudinplasma verhält sich abweichend, die Red.-Werte liegen niedriger als im Serum. Das Verf. von HAGEDORN-JENSEN liefert in den verschiedenen Plasmen vollständig übereinstimmende Werte. Vff. erklären diese Erscheinung mit einer Wrkg. der gerinnungshemmenden Substanzen auf die Fällbarkeit gewisser red. Blutkolloide. (Biochem. Ztschr. 214. 389—94. 22/10. 1929. Pécs, Medizin. Klinik d. Univ.)

SIMON.

S. Perlmann und **H. v. Sauer**, *Die Säure-Alkaliumstimmungstherapie der Harnwegsinfektionen*. Vff. berichten über ihre Erfahrungen bei einer großen Anzahl von Kranken mit der Säurealkaliumstimmungstherapie. Zur Behandlung kamen Fälle von Cystitiden u. Pyelitiden, vorwiegend Coliinfektionen, ohne größere Störung des Nierenparenchyms. Es wurde auf jede Lokalbehandlung verzichtet u. neben einer entsprechenden Diät mit Alkalispisen (Milch u. Vegetabilien) u. Säurespisen (Fleisch u. Eiweiß, Fisch u. dgl.) zur Alkalisierung des Urins NaHCO_3 per os, zur Ansäuerung Camphorsäure, HCl, Phosphorsäurelimonade, Urotropin u. dgl. verwendet. Unter 75 Fällen wurden 53-mal Heilung u. 15-mal Besserung erzielt. (Münch. med. Wchschr. 76. 1793—95. 25/10. 1929. Berlin, Univ.)

FRANK.

Masao Takahashi, *Das Schicksal der Hippursäure im Organismus des Kückens*. (Vgl. C. 1928. II. 2571.) Das Kücken scheidet Hippursäure nach Eingabe von Benzoesäure oder Glykokoll nicht vermehrt aus. Zwischen dem 14. u. 18. Tage der Entw. des Hühneris wird Benzoesäure, die man eingeführt hat, durch Bldg. von Ornithursäure entgiftet, Hippursäure findet sich aber nicht. — Gibt man dem Kücken per os Hippursäure, so findet man etwa 90% im Harn unverändert wieder u. nur 10% als Benzoesäure. — Diese Abspaltung erfolgt mehr in der Niere als in der Leber u. im Muskel. — Wenn man Blut künstlich durch die Niere leitet, so wird die Hippursäure in Benzoesäure u. Glykokoll gespalten. (Journ. Biochemistry 10. 457—61. April 1929. Nagasaki, Phys.-Chem.-Abt. Med. Akademie.)

F. MÜLLER.

H. Fasold und **H. A. Schmidt**, *Über die Glykolyse und das Verhalten der Milchsäure im normalen und pathologischen Liquor cerebrospinalis*. Durch Zentrifugieren von Zellen befreiter Liquor zeigt keine Glykolyse. Zellenhaltiger, n. u. patholog. Liquor zeigt einen geringen Abbau des Zuckers, der weit unter der Größenordnung einer n. Glykolyse liegt u. wahrscheinlich geringen Mengen Fermenten aus den abgestorbenen Zelleibern zuzuschreiben ist. Ein Abbau von Milchsäure tritt weder im n., noch im patholog. Liquor ein. Ein Stehenlassen des Lumbalpunktats bis zu 12 Stdn. bedingt keinen für die Diagnose in Betracht kommenden Fehler. (Klin. Wchschr. 8. 1532—35. 13/8. 1929. Kiel, Univ.)

FRANK.

Shigeo Yoshimura, *Über das Allantoin in der Galle des Hundes*. Bei Hunden mit Gallenblasenfisteln betrug der Harnsäuregeh. der Galle in der Norm nur 0,37 mg-%, d. h. 0,55% im Durchschnitt der Harnsäuremenge des Harns. Wenn Harnsäure intravenös oder per os zugeführt wurde, stieg der Harnsäuregeh. in der Galle verglichen mit der des Harns auf 2,3% (intravenös) u. 1,3% (per os). Die Harnsäure in der Galle spielt beim Purinstoffwechsel keine Rolle. — Der Allantoingeh. der Hundegalle ist sehr hoch: 19 mg-% u. etwa 14 mg pro Tag im Durchschnitt. Nach Darreichung von Harnsäure steigt das Allantoin durchschnittlich bis etwa 29 mg pro Tag, maximal bis 98 mg. Im Verhältnis zum Harn war der Allantoingeh. der Galle n. 2,4%, nach Harnsäurefütterung 3,7, maximal 6,6%. — Durch P-Vergiftung nimmt der Allantoingeh. in Galle u. Harn bis auf die Hälfte der Norm ab. Die Entstehung des Allantoin aus Harnsäure in der Leber ist dann gestört. — Beim Hund ist das Allantoin der Galle für den Stoffwechsel der Purine viel wichtiger als die Harnsäure der Galle. (Journ. Biochemistry 10. 435—42. April 1929. Nagasaki, Med. Univ. Klin.)

F. MÜLLER.

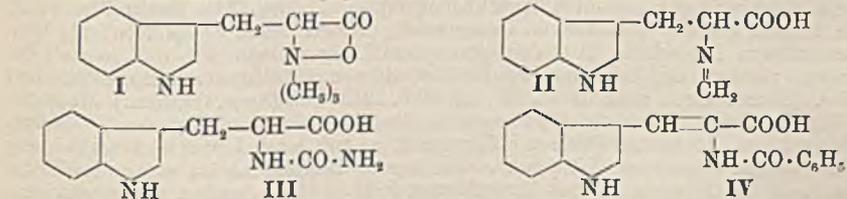
Masao Takahashi, *Über das Verhalten der Hexon- und Purinbasen, die während der Bebrütung in freier Form im Hühneris vorhanden sind*. Während der Bebrütung des Hühneris werden Purinbasen neu gebildet; so steigt das freie Histidin von 0,1 bis 0,38 mg, Arginin von etwa 1,0 bis auf 5 mg, Lysin von 6,5 auf 27,4 mg pro Ei,

immer 19 Tage der Bebrütung gerechnet. (Journ. Biochemistry 10. 451—55. April 1929. Nagasaki, Phys.-Chem. Inst. Med. Akad.) F. MÜLLER.

P. Swjetlow, *Über den osmotischen Druck und die Permeabilität der Membranen von Forelleneiern*. Die Eigg. der zwischen der Membran u. äußeren Oberfläche der Forelleneier befindlichen „Perivitellarfl.“ sind gänzlich unbekannt. Um die Rolle der Eimembran für die Erhaltung des hohen u. konstanten osmot. Druckes der Forelleneier zu ermitteln, wurden die osmot. Eigg. der Perivitellarfl. u. die Permeabilität der Membran näher untersucht. Die Unterss. wurde an Eiern von *Salmo trutta m. fario* L. ausgeführt. Die osmot. Druckbest. in der Fl. u. im Eigelb mit Keim erfolgte nach DRUKER u. SCHREINER. Die Depression der Perivitellarfl. vom 2. bis zum 50. Tage der embryonalen Entw. war sehr gering: $\Delta = 0,02^{\circ}$. Im Eigelb ist der Geh. an osmot. akt. Stoffen sehr konstant u. entspricht während der ganzen Embryonalentw. den Verhältnissen im Forellenblut (Depression 0,49—0,51⁰). Die äußere Eimembran ist durchlässig für Elektrolyte, Saccharose u. kolloidale Stoffe, bis zu einem gewissen Dispersitätsgrade. — Um festzustellen, ob zwischen dem osmot. Druck der Eier u. des Außenmediums ein Zusammenhang besteht, wurde Forellenrogen mit NaCl-Lsgg. verschiedener Konz. behandelt. Die Depression der Eier nahm bis zu einer Konz. von 0,3 Mol. NaCl nur langsam zu. Oberhalb 0,5 Mol. NaCl steigt die Depression parallel mit der Depression der umgebenden Lsg. Der krit. Punkt zwischen 0,3 u. 0,5 Mol. NaCl entspricht dem Tod der Keime. Der hohe u. konstante osmot. Druck der Forelleneier ist demnach eine Funktion der lebenden Eikomponenten. (Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S. 1928. 504—08.) SCHÖNFELD.

Otto Meyerhof und F. O. Schmitt, *Über den respiratorischen Quotienten des Nerven bei Ruhe und Tätigkeit*. Es wird ein abgeändertes manomet. Verf. beschrieben, das gestattet, Sauerstoffverbrauch u. CO₂-Abgabe an ein u. denselben Nerven gleichzeitig zu bestimmen. Der R. Q. der Ruheatmung liegt nahe bei 0,70, der R. Q. des Extra-O₂ nahe 0,9, bei der Reizung liegt also eine Vergrößerung des R. Q. vor. Die Ergebnisse von GERARD (C. 1927. II. 2206. 1928. I. 1886) finden sich mit dieser bisher einwandfreiesten Methode im wesentlichen gut bestätigt. (Biochem. Ztschr. 208. 445 bis 455. 13/5. 1929. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biologie.) SIMON.

Richard W. Jackson, *Indollderivate bei einer tryptophanfreien Diät*. II. (I. vgl. C. 1927. II. 1858.) Vf. untersucht, ob das Tryptophan in der Nahrung durch andere Indollderivv. zu ersetzen ist. Geprüft wurden folgende Verbb.: das *Betain des Tryptophans* (I), das *Formaldehydkondensationsprod. des Tryptophans* (II), β -Indolyl- α -uraminopropionsäure (III), β -Indolyl- α -benzoylaminoacrylsäure (IV), β -Indolyläthylalkohol, β -Indolylbuttersäure, β -Indolylpropionsäure, β -Indolyläthylamin u. β -Indolylbrenztraubensäure. Mit Ausnahme der letztgenannten Säure können diese Verbb. nicht als Ersatz für Tryptophan vom Organismus ausgenutzt werden. Versuchstiere: weiße Ratten. (Journ. biol. Chemistry 84. 1—21. New Haven, Yale Univ.) OHLE.



Robert Gordon Sinclair, *Der Einfluß von Nahrungsfett auf die Konstitution der Phosphorlipide*. (Vgl. C. 1929. II. 3235.) Das Gewicht u. die J-Zahl der Fettsäuren der P-Lipide von Darmschleimhaut u. -muskel, Leber u. Skelettmuskeln von Katzen, die 6 Stdn. vor der Tötung Lebertran oder Cocosnußöl erhalten hatten, wurden bestimmt. Die Menge der Fettsäuren der P-Lipide war gegenüber Kontrollverss. mit Katzen ohne Ölfütterung in keinem Falle verändert. Die J-Zahl der Fettsäuren der P-Lipide in Darmschleimhaut u. Leber schwankte nach der Natur des verfütterten Fettes u. war in den Muskeln von der der Kontrollen nicht verschieden. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 436—38. März 1929. New York, Dept. of Biochem. a. Pharm., Univ. of Rochester.) WADEHN.

Christian Kroetz, *Theoretische und praktische Grundlagen der Diätbehandlung mit sauren und alkalischen Kostformen*. I. Teil. Mit Hilfe saurer u. alkal. Kostformen gelingt es, in den Organen, vor allem in Haut u. vermutlich auch in Knochen Um-

lagerungen der Ionen zu erzielen. Ihr Ausmaß genügt, um Stoffwechselabläufe, Fermentwrkg., Hormonerfolg u. Abwehrvorgänge entscheidend zu beeinflussen. (Münch. med. Wechschr. 76. 1788—91. 25/10. 1929. Berlin, Charité.) FRANK.

E. Vogt, *Fetus und Vitamin A*. Vitamin A konnte in der Leber von Feten verschiedenster Entw. festgestellt werden, der wachsende fetale Organismus braucht Vitamin A zu seinem Aufbau. Die fetale Leber speichert offenbar Vitamin A, um es in Zeiten des Mangels, bei schnellerem Wachstum, abzugeben. In allen übrigen fetalen Organen wurde Vitamin A niemals nachgewiesen. Aus obigen Tatsachen ist ersichtlich, welche bedeutende Rolle die Leber auch für den Vitaminstoffwechsel beim fetalen Organismus spielt, sie ist das weitaus wichtigste fetale Stoffwechselorgan. (Münch. med. Wechschr. 76. 1748—50. 18/10. 1929. Tübingen, Univ.) FRANK.

K. Scott Bishop und **Agnes Fay Morgan**, *Das Auftreten von Deciduum bei Ratten bei Vitamin A- und E-armer Diät*. Unter einer Serie von Ratten, die auf eine an Vitamin A- u. E-arme Diät gesetzt waren, wurde in einem Einzelfalle das Auftreten von zahlreichen makro- u. mikroskop. Tumoren in den Eileitern u. Eierstöcken festgestellt. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 25. 438. 1928. Univ. of California. Sep.) MURSCH.

S. N. Matzko, *Gehalt an Vitamin „D“ in den Fetten der Meeressäugtiere*. Das Unterhautfettgewebe des Seehundes u. Delphins enthält eine bedeutende Menge des Vitamins D. Die Fette zeigen sowohl eine heilende als auch stark prophylakt. Wrkg. bei experimenteller Rachitis. (Vgl. auch C. 1929. II. 1551.) (Biochem. Ztschr. 213. 391—98. 8/10. 1929. Moskau, Inst. für Ernährungsphysiologie des Volksgesundheitskommissariats.) SCHARRER.

Robert F. Light, **Glennard Miller** und **Charles N. Frey**, *Studien über die Wirkung einer Überdosierung von Vitamin D*. Gaben von Ergosterin im Ausmaße der 10 000-fachen Menge der Heildosierung, über einen Zeitraum von 6 Monaten verabreicht, hatten auf das Wachstum weißer Ratten keine Wrkg. Übermäßige Gaben von Vitamin D hatten eine Ausschwemmung von Mineralsalzen aus dem Körper zur Folge, wobei mehr Phosphorsäure als Ca verschwindet. 100 000-fache Gaben der Heildosierung erzeugten Auszehrung, mühsame Atmung u. manchmal den Tod. (Journ. biol. Chemistry 84. 487—94. Okt. 1929. New York, Fleischmann Labor.) SCHARRER.

S. J. McClendon, *Hefe und bestrahltes Ergosterin bei der Behandlung von Acrodynie*. Vf. beschreibt einen Fall von Acrodynie bei einem zweijährigen Knaben. Durch Umstellung der Ernährung auf eine vitaminreiche Diät erzielte er in kürzester Zeit einen völligen Rückgang der gesamten Krankheitssymptome. Die Diät bestand in wenig Milch, Eigelb, Fleisch, Tomaten- u. Orangensaft, grünem Gemüse, Vollkornbrot, Hefe u. bestrahltem Ergosterin. Aus dem prompten Erfolg schließt Vf., daß es sich bei Acrodynie nicht um eine Infektionskrankheit, sondern um eine Vitaminmangel-Krankheit handle. (Journ. Amer. med. Assoc. 93. 455. 10/8. 1929. San Diego, Californ.) MURSCH.

Mizuho Sumi, *Über die Wirkung von Röntgenstrahlen auf Ergosterin*. Unters. der Wrkg. von Röntgenstrahlen auf Ergosterin u. auf durch Ultraviolettbestrahlung von Ergosterin erhaltenes Vitamin D. Bei kurzer Bestrahlung ist weder bei Ergosterin noch bei Vitamin D eine Veränderung festzustellen, dagegen verursacht eine intensive Bestrahlung eine Verminderung des Drehungsvermögens, der Digitonin-Fällbarkeit u. der Empfindlichkeit auf Farbrkk. Auch bei verlängerter Röntgenbestrahlung tritt keine Aktivierung des Ergosterins zu Vitamin D ein. Die Aktivität des durch Ultraviolettbestrahlung aktivierten Ergosterins wird mit fortschreitender Bestrahlung herabgesetzt u. ist nach 4-std. Bestrahlung völlig verschwunden. Die spektroskop. Unters. ergibt eine erweiterte Ausdehnung des Spektrums des Ergosterins u. des aktivierten Ergosterins ins ultraviolette Gebiet; nach 6—8-std. Röntgenbestrahlung wird eine Bande bei 239 μ deutlich erkennbar. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 79A—80. Aug. 1929.) LESZYNSKI.

Rudolf Mancke, *Pharmakologische Untersuchungen an den Kreislauforganen gesunder und kranker Tiere*. Vf. untersucht vergleichend die Empfindlichkeit gegenüber Strophanthin an Herzen von normalen Kaninchen u. solchen, die durch Fütterung mit bestrahltem Ergosterin patholog. Veränderungen (Verkalkungen) ihres Gefäßsystems bekommen hatten. Die Prüfung der Herzen fand in der Versuchsordnung nach LANGENDORFF statt. Als wesentlicher Unterschied der Strophanthinwrkg. am Herzen der normalen u. der kranken Tiere ergab sich, daß bei gleichem Strophanthinangebot der systol. Stillstand am Herzen der patholog. Tiere deutlich später eintrat als an dem der Normaltiere. Die Änderungen der übrigen untersuchten Größen: Hubhöhe, Schlagfrequenz u. Coronardurchfluß ergeben kein einheitliches Bild. (Arch.

exp. Pathol. Pharmakol. 141. 280—91. Mai 1929. Göttingen, Pharmakol. Inst. Univ.; Leipzig, Med. Univ.-Klinik.) KOLL.

David Nachmansohn, *Über den Zusammenhang des Kreatinphosphorsäurezerfalls mit Muskelchronaxie und Kontraktionsgeschwindigkeit*. Der Zerfall der Kreatinphosphorsäure steht in festem Zusammenhang mit der Muskelchronaxie u. im allgemeinen mit der Kontraktionsgeschwindigkeit. Diese Übereinstimmung ist jedoch nicht quantitativ. Die curaresierenden Substanzen beeinflussen die Zerfallsgröße gleichsinnig mit der Chronaxie trotz unveränderter Kontraktionsgeschwindigkeit, eine Bestätigung der Auffassung der Curarewrkg. durch LAPICQUE. (Med. Klinik 25. 1627—29. 18/10. 1929. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biologie.) FRANK.

M. Messini, *Über die Wirkung des Natriumperchlorats auf den quergestreiften Froschmuskel: Bedeutung des Kaliumions*. NaClO_4 in physiolog. NaCl -Lsg. ruft am Froschmuskel zuerst fibrilläre, dann fasciculäre energ. Zuckungen hervor u. der Muskel zeigt einen Zustand der Starre. Die elektr. Reizbarkeit vermindert sich u. schwindet nach 2—3 Stdn. Ca^{++} u. Mg^{++} -Ion heben die Perchloratkontraktionen auf u. zwar in Konz., deren Größenordnung auch den sonst als zur normalen Muskelfunktion notwendig erkannten entspricht. KCl in Konz., welche sonst reizend wirken oder längere Erhaltung der Muskelreizbarkeit bewirken, hebt die Perchloratkontraktionen auf, sogar noch kleinere Dosen von KCl sind wirksam. Aus diesen Verss. schließt Vf., daß der Kontraktionsreiz des ClO_4^- -Ions durch Einw. auf die K-Salze des Muskels zustande kommt u. zwar durch Verminderung ihrer ion. Aktivität. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 141. 307—28. Mai 1929. Padua, Univ., Pharmakolog. Inst.) KOLL.

G. Martino, *Über das Verhalten des Phosphagens beim muskulären Tetanus*. Im Anschluß an die Arbeiten von MEYERHOF u. NACHMANSON (vgl. C. 1928. II. 2165) untersuchte Vf. das Verh. des Phosphagens bei direkter u. bei indirekter (über den Nervenweg erfolgender) Faradisierung. Die Verss. wurden am *Gastrocnemius* von Amphibien (*Bufo viridis*) ausgeführt; fl. Luft wurde verwendet, um den biochem. Prozeß im Muskel im gewünschten Augenblick schnell zu unterbrechen. Beim Übergang der Erregung von Nerven zum Muskel zeigte sich eine schnelle Zers. des Phosphagens unter Bldg. von anorgan. Phosphorsäure. Diese Zers. geht bei der indirekten Faradisierung schneller vor sich, als bei der direkten, vermutlich deshalb, weil bei der Tetanisierung des Muskels über den Nervenweg die Gesamtaktivität aller Nerven-Muskerverbb. beteiligt ist. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 9. 1038—43. 1/6. 1929. Messina, Univ.) WRESCHNER.

Carl A. Dragstedt, *Versuche über Darmverschluss und intestinale Toxämien*. Jeder Teil des Magendarmtrakts kann entfernt werden, ohne daß diese Entfernung die Lebensfunktionen bedroht; kein Teil des Magendarmtrakts erzeugt ein Sekret, das im strengen Sinne lebensnotwendig wäre. — Der dauernde Verlust des Pankreassekrets — durch Abführung durch eine Fistel — hat unter Anorexie, Erbrechen u. Schwäche in 6—8 Tagen den Tod zur Folge; der Verlust der anderen Sekrete des Magendarmkanals wird ohne Gefährdung des Lebens ertragen. — Der Darmverschluss ist von einer sehr bald das Leben bedrohenden Toxämie gefolgt. Die künstliche Bldg. einer beiderseits geschlossenen Darmschlinge führt ebenso wie die Injektion des in dieser Schlinge sich sammelnden Sekrets bei gesunden Hunden zu schweren Vergiftungserscheinungen. Eine künstliche, nach der Bauchhöhle offene Schlinge hat — wenn die Tiere nicht an akuter Peritonitis zugrunde gehen — keine Toxämie zur Folge. Wird nach einigen Wochen die steril gewordene Schlinge nun völlig geschlossen, so bleibt jede Toxämie aus. Die subcutane Injektion von freier *Histaminbase* verursacht bei Hunden Depressionszustände, die denen nach Injektion von Fl. des abgesperrten Darmes mit Senkung der Blutperiode, Steigerung des Rest-N u. Harnstoff-N nicht unähnlich sind. (Northwest. Medicine 1928. 10 Seiten. Chicago III, Departm. of Physiol. and Pharm., Northw. Un. Med. School. Sep.) WADEHN.

Pius Müller und Alois Krumeich, *Untersuchungen über die Verwertbarkeit der Harnsäure zur Beurteilung der Nierenfunktion*. Mit fortschreitendem Nierenleiden steigt im Blute die Harnsäure in zunehmendem Grade an. Sie ist sowohl bei akuten, wie noch in stärkerem Maße bei der chron. Nephritis erhöht, bei noch n. Rest-N. Das Gleiche findet man bei den ohne Nierenstörungen einhergehenden Arteriosklerosen. Es erscheint fraglich, ob man hiernach noch die Harnsäure im Blute als besonders empfindlichen Nierenindicator ansprechen darf, da sich in allen diesen Fällen die Konzentrationsfähigkeit der Niere für Harnsäure als durchaus n. erwiesen hat. (Dtsch. Arch. klin. Med. 165. 96—105. Sept. 1929. Heidelberg, Univ.) FRANK.

Georg Rosenfeld, *Fragen der pathologischen Fettbildung. II. Mitt. Das Problem des Lecithins.* (I. Mitt. vgl. C. 1929. II. 2069.) GUBSER hatte gefunden (C. 1929. II. 1350), daß die Leber von mit P vergifteten Tieren wesentlich phosphatidreicher ist als n., u. hatte aus diesem Befunde den Schluß gezogen, daß diese Phosphate in der Leber aus Eiweißstoffen gebildet seien. Werden „fettärmste“ Hühner mit P vergiftet, so bleibt die Anreicherung der Phosphate in der Leber — wie auch überhaupt die Leberverfettung — aus. Die Steigerung des Phosphatidgeh. der Leber darf daher nicht als eine Umwandlung von Eiweißstoffen in Lipoiden gedeutet werden, sondern ist einer Einwanderung aus den anderen Körperdepots, soweit solche vorhanden sind, zuzuschreiben. (Biochem. Ztschr. 211. 270—75. 24/8. 1929. Breslau.) WADEHN.

Robert Stigler, *Eine Beobachtung über die Aufnahme und Ausscheidung des Schwefels durch die Haut.* Auf die Kopfhaut in Salbenform aufgetragener S wird resorbiert u. teilweise durch die Haut des ganzen Körpers in Form von H_2S wieder ausgeschieden. (Münch. med. Wchschr. 76. 1795—96. 25/10. 1929. Wien, Hochschule f. Bodenkultur.) FRANK.

Knud Schröder, *Über die Sulfosinbehandlung von nichtsyphilitischen Zentralnervensystemerkrankungen (postencephalitischer Parkinsonismus, disseminierte Sklerose) und Schizophrenie.* Es wird über weitere günstige Resultate mit parenteraler S-Zufuhr in Form von Schwefelöl (Sulfosin) berichtet. Durch die hierdurch erzielten Temp.-Steigerungen bis zu 40° u. durch wiederholte Injektionen waren auch bei Behandlung der Schizophrenie entschiedene Besserungen zu beobachten. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 1711—12. 11/10. 1929. Odense [Dänemark], Krankenh.) FRANK.

Ernst Herzfeld, *Jod und Struma.* Inhalt eines Vortrages. Bei Jugendlichen, in den ersten 4 Lebensjahrzehnten u. bei vegetativen Störungen ist die Indication zur J-Darreichung möglichst einzuschränken. Das Gleiche gilt für die cutanen J-Applikationen, da wir nicht wissen, wieviel im einzelnen Fall von der Haut aus zur Resorption gelangt. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 1627—28. 27/9. 1929. Berlin, Univ.) FRANK.

Nikolaus Leitner, *Oligodynamie — eine Metallionenwirkung.* Die oligodynam. Wrkg. der Metalle ist dieselbe wie die der Metallsalze, beide wirken nur durch die in Lsg. gehenden Metallionen, gleiche Metallionenkonz. haben gleiche baktericide Wrkkg. ob sie vom blanken Metall oder vom Metallsalz stammen. Alle oligodynam. Phänomene sind sowohl durch Metalle wie durch Metallsalze hervorzurufen, das gilt auch für die prakt. Verwertung der oligodynam. Wrkkg. Meist wurde prakt. blankes Metall verwendet, weil man hiervon die automat. Dosierung des baktericiden Prinzips erhoffte. Als Nachteil stellte sich heraus die schnelle Erschöpfung u. die Vergiftung der Oberfläche. (Klin. Wchschr. 8. 1952—57. 15/10. 1929. Frankfurt a. M., Univ.) FRANK.

Carl F. Cori und **Gerty T. Cori**, *Das Schicksal der Glucose und anderer Zucker im eiszerierten Tier.* Gruppen von Ratten, denen die Baueingeweide, Milz u. Pankreas inbegriffen, entfernt worden waren, erhielten intravenös 100 mg (pro 100 g Ratte) Glucose bzw. Mannose, Fructose oder Dioxyaceton, u. andere ebenso vorbehandelte Serien von Tieren erhielten die vier Zuckerarten + Insulin. Der Zuckergeh. der gesamten Ratte wurde nach 10 Min. u. der anderer Gruppen nach 1 Stde. bestimmt. Der wiedergefundene Zucker nach 1 Stde. (ohne Insulinbehandlung) betrug nach Glucosezufuhr 90%, nach Mannosezufuhr 60%, nach Fructose- 61%, Dioxyacetonzufuhr 67%. In der Gruppe mit Insulininjektion nach 1 Stde. in derselben Reihenfolge 2%, 54%, 62%, 63%. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 432. März 1929. Buffalo, State Inst. for the Study of Malignant Disease.) WADEHN.

Carl F. Cori, **Gerty T. Cori** und **Hilda L. Goltz**, *Über den Mechanismus der Glucoseaufnahme durch den Darmtrakt.* Die Annahme von PIERCE, daß der Betrag der vom Darm aufgenommenen Glucose eine Funktion der vorhandenen Glucosemenge sei, ist nicht haltbar. Drei Serien von Ratten erhielten eine bestimmte Glucosemenge (etwa 950 mg auf 100 g Körpergewicht) u. wurden nach 1, 2 u. 3 Stdn. getötet. Die vom Darm aufgenommene Glucosemenge war in jeder der 3 Stdn. prakt. gleich u. betrug für jede Stde. 20—30% der eingegebenen Glucose. Eine Abnahme des Verbrauchs nach der Zeit, wie sie nach PIERCE stattfinden müßte, war also nicht festzustellen. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 433—36. März 1929.) WADEHN.

Eduard Rentz, *Zur Pharmakodynamik des Chlorophylls.* Die Unterss. wurden ausschließlich mit dem kristallinen Chlorophyll-Na (der Firma SIEGFRIED, Zofingen) angestellt. Am überlebenden Kaninchendünndarm (Methode v. MAGNUS) in Tyrodelsg. wirkt Chlorophyll in Konz. 1:140 000—1:28 000 steigend auf Höhe, Frequenz u. Tonus, größere Konz. wirken meist hemmend auf die motor. Funktionen u. senken

den Tonus. Die optimalen Chlorophyll Dosen lassen den Effekt der vagotropen Reizmittel Acetylcholin, Pilocarpin u. Arecolin unbeeinflusst, ebenso ändert das parasympathicuslähmende Atropin nichts an der Chlorophyllwrkg. Die Adrenalinwrkgg. auf den Darm (Sympathicusreiz) wird durch mittlere Chlorophyllkonz. verstärkt. Der Effekt des direkt muskulär angreifenden BaCl_2 wird durch mittlere u. große Chlorophyll Dosen nicht beeinflusst. Aus diesen Verss. schließt Vf. auf muskulären Angriff der erregend wirkenden Chlorophyllkonz., während die hemmende Wrkg. auf Angreifen am Sympathicus zurückzuführen sei.

Am ruhenden Uterusstreifenpräparat des Kaninchens löst Chlorophyll Automatie aus u. führt zu Tonussteigerung. Die tonisierende Wrkg. des Adrenalins erhält durch Chlorophyllgaben längere Dauer. Hohe Konz. von Chlorophyll führen nicht zu Tonusenkung, jedoch wird die tonisierende Wrkg. des Atropins durch hohe Chlorophyllkonz. langsam (innerhalb einiger Min.) aufgehoben. Letztere Erscheinung deutet Vf. als den Reizungseffekt des „inhibitorischen Teils des Sympathicus“ bei bestehender Lähmung des Parasympathicus u. der motor.-sympath. Nervenendigungen durch hohe Atropingaben. — Am isolierten Froschherzen nach STRAUB wirken mittlere Chlorophyllgaben (1:20 000—1:1000) meist steigend auf die Hubhöhe bei geringer Verminderung der Schlagfrequenz. Ein Einfluß des Chlorophylls auf die Wrkg. von Adrenalin oder Ergotamin (als Gynergen) konnte nicht sicher konstatiert werden, woraus Vf. auf wahrscheinlich muskulären Angriff des Chlorophylls schließt. Erst bei Chlorophyllkonz. von 1:2000—1:1000 blieb der Erfolg eines Vagusreizes mit Acetylcholin oder Induktionsstrom aus, d. h. die parasympath. u. z. T. auch die sympath. Nervenendigungen waren gelähmt. Übereinstimmend damit ist die Beobachtung, daß Unregelmäßigkeiten der Herzstätigkeit nach hohen Chlorophyllgaben unbeeinflusst blieben.

Die Unters. des Chlorophylls am LÄWEN-TRENDELENBURG'schen Froschgefäßpräparat ergibt stark gefäßerweiternde Wrkg., die nicht myogener Natur sein kann, da der vasokonstriktor. Effekt des BaCl_2 unbeeinflusst bleibt. Die Adrenalinwrkg. wird stark potenziert. (Verss. im Sommer an überwintertem Herbst-*Temporarien*.) Die isolierte Kaninchenaorta in der Vers.-Anordnung nach MAGNUS erfährt durch Chlorophyll (1:2000—3000) deutliche Tonussteigerung. Die Adrenalinwrkg. wird durch an sich unwirksame Chlorophyllkonz. potenziert. Zur Prüfung der Kreislaufwrkg. des Chlorophylls wurden Blutdruckverss. an Kaninchen (in Urethannarkose) u. Katzen (mit Chloralose narkotisiert) ausgeführt, sowie Plethysmographie einer Niere, einiger Dünndarmschlingen oder einer Extremität; ferner wurde die Atmung registriert.

Am Kaninchen machen 0,002—0,02 g pro kg Tier keine oder geringe Verbesserung der Atmung, ziemlich geringe vorübergehende Blutdrucksteigerung, während die Plethysmogramme geringe Volumzunahmen anzeigen. Große Dosen (0,2 pro kg) senken stark den Blutdruck u. die peripheren Gefäße werden eng. Ein potenziender Einfluß des Chlorophylls auf die Adrenalinwrkg. erfolgt nicht. — An der Katze waren kleine Chlorophyll Dosen weniger, große stärker wirksam als am Kaninchen. Es ließ sich ein deutlicher potenziender Effekt des Chlorophylls auf die Adrenalinwrkg. nachweisen. (Skand. Arch. Physiol. 56. 36—117. Mai 1929. Upsala, Schweden, Univ. Pharmakolog. Inst.) KOLL.

Viktor Fischl, *Über die Steigerung der Verträglichkeit und Wirksamkeit von Chemotherapeutica*. Der entgiftenden Wrkg. verschiedener Stoffe bei der Injektion von Chemotherapeutica geht in vielen Fällen mit der Herabsetzung der Giftigkeit eine Herabsetzung der spezif. Wirksamkeit parallel. Bisher zeigten nur *Casain* u. *Detoxin* eine entgiftende Wrkg., bei *Solganal* u. *Detoxin* zugleich aber eine Herabsetzung des therapeut. Effekts. Bei *Neosalvarsan* u. *Antimosan*, sowie bei verschiedenen anderen Chemotherapeutica u. Giften konnten im Mäusevers. keine Kombinationswrkgg. nachgewiesen werden. (Dtsch. med. Wehschr. 55. 1663—65. 4/10. 1929. Heidelberg, Univ.) FRANK.

Cäsar Hirsch, *Perkain als Oberflächenanästhetikum*. *Perkain* ist ein Lokalnästhetikum, das in W. u. NaCl -Lsg. ll., durch Kochen sterilisierbar ist, u. sich gut mit Suprarenin kombinieren läßt. 1- u. 2%ig. *Perkain*-u. *Suprarenin*lsgg. haben dieselbe Oberflächenanästhesierungswrkg. wie 10—20%ig. *Cocain*suprareninlsgg. Die durch *Perkain* erzeugte Anästhesie hält viel länger an, als die *Cocain*anästhesie. *Phenol* hat eine potenziierende Wrkg. auf das *Perkain*. Vergiftungen bei Verwendung einer 2%ig. *Perkain*lsg. zur Oberflächenanästhesie, sowie psych. Wrkgg. wie beim *Cocain*, wurden nicht beobachtet. (Münch. med. Wehschr. 76. 1715—17. 11/10. 1929. Stuttgart, Marienhospital.) FRANK.

H. Flörcken und **O. Mues**, *Erfahrungen mit dem Lokalanästhetikum Perkein*. Klin. Bericht. In etwa 200 Fällen wurden mit *Perkein* als Lokalanästhetikum durchweg günstige Erfahrungen gemacht. Konzz. über $\frac{1}{2}$ — $1\frac{0}{100}$ sollten im Hinblick auf die noch nicht festgestellte Maximaldosis für den Menschen nicht verwertet werden. (Münch. med. Wchschr. **76**. 1714—15. 11/10. 1929. Frankfurt a. M., St. Marienkrankenh.) FK.

W. Klaue, *Über Allylisopropylacetylcarbamid—Sedormid (Roche) ein neues Sedativum und Hypnotikum*. *Sedormid* (ROCHE), ein Allylisopropylacetylcarbamid, bewährte sich in Dosen von 0,25—0,5 g als reizloses u. sicher wirkendes Sedativum u. Hypnotikum. Unangenehme Nebenwrkkg. wurden auch bei höheren Dosen nicht beobachtet, bei akuter Nephritis ist Vorsicht geboten. (Münch. med. Wchschr. **76**. 1637. 27/9. 1929. Frankfurt a. M., Heiliggeisthospital.) FRANK.

Bescht, *Erfahrungen mit Analgin bei speziellen Indicationen*. Klin. Bericht über günstige Erfolge mit *Analgin* bei den verschiedensten rheumat. u. entzündlichen Affektionen. (Med. Klinik **25**. 1632—34. 18/10. 1929. Nordhausen, Städt. Krankenh.) FRANK.

Erich Ebstein, *Zur Behandlung offener Gicht mit Piperazintlösung*. Für die Behandlung offener Gicht empfiehlt Vf. eine verd. Lsg. von *Piperazin*. (Dtsch. med. Wchschr. **55**. 1674. 4/10. 1929. Leipzig, Städt. Pflegehaus.) FRANK.

W. Vagedes, *Weitere Erfahrungen mit Pyrifur*. Zur zuverlässigen, gefahrlosen u. regelmäßigen Erzeugung von Fieberanfällen erwies sich *Pyrifur* bei Behandlung der Paralyse als voll u. ganz geeignet. (Med. Welt **3**. 1369—70. 21/9. 1929. Bonn, HERTZsche Kuranstalt.) FRANK.

C. M. Hasselmann und **Margarete Hasselmann-Kahlert**, *Erfahrungen und Zwischenfälle bei der Plasmochinbehandlung autochthoner Malaria in den Tropen*. Die bei der Verwendung des *Plasmochins* zur Bekämpfung der Malaria beobachteten Nebenerscheinungen werden aufgeführt u. klin. beschrieben. Wegen seiner tox. Nebenwrkg. sollte *Plasmochin* nur unter ständiger ärztlicher Kontrolle verwendet werden. Seine Anwendung als Prophylaktikum ist nicht gerechtfertigt, der Verkauf in Apotheken ist unter Rezeptzwang zu stellen. (Dtsch. med. Wchschr. **55**. 1635—37. 27/9. 1929. Manila.) FRANK.

W. L. Reid, *Änderungen in der Nierengröße beim intakten Tier. Eine plethysmographische Studie mit besonderer Berücksichtigung der diuretischen Mittel*. Beim Hunde wurde ein Plethysmograph, der aus einer um Gaze herumgelegten Kollodiumschicht besteht, an die Niere steril angelegt. Die Tiere erholten sich nach der Operation schnell wieder. Zur Unten. wurde das Tier auf die entgegengesetzte Seite gelegt u. gelegentlich auch der Blutdruck bestimmt. Das Resultat nach Eingabe der verschiedensten diuret. wirkenden Stoffe entsprach fast immer dem, wie es bei narkotisierten Tieren festgestellt wurde, doch waren die Ausschläge infolge Einspritzung von Diureticis oft viel stärker u. hielten länger, oft stundenlang an. Wie die Milz zeigt die Niere Änderungen des Vol. bei äußeren Reizen, wie Geräusch, Gerüche von Nahrungsmitteln. — Zufuhr von 0,5 bis 1,0 ccm dest. W. pro kg bewirkt ausgesprochene Schrumpfung des Vol. ohne Blutdruckänderung. (Amer. Journ. Physiol. **90**. 157—67. 1/9. 1929. Rochester, The Mayo Foundat. Div. of Exper. Surgery and Pathol.) F. MÜLLER.

W. L. Reid, *Die Wirkung von intravenöser Injektion von destilliertem Wasser auf die Niere*. (Vgl. vorst. Ref.) Während die soeben genannte Zufuhr von dest. W. sehr kurz andauerte u. etwa der Wrkg. mäßiger Mengen von Epinephrin entsprach, ohne daß der Blutdruck sich änderte, wurde festgestellt, daß nach intravenöser Zufuhr von dest. W. osmot. Veränderungen eintreten, die durch Gabe von NaCl oder Traubenzucker sofort beseitigt werden; zugleich hörte die Wrkg. auf das Nierenvol. auf. Narkose beeinflusste die Vol.-Änderung nicht, der Blutdruck wurde nicht geändert, Milz u. Niere zeigten keine Abnahme des Vol. Auch nach Entnervung der Niere trat Abnahme des Vol. durch Injektion von dest. W. ein. Es handelt sich also um eine spezif. peripher. Beeinflussung der Nierengefäße im Sinne der Verengerung. Hämolyt. u. danach hypoton. gemachte Blutlg. wirkte ebenso vermindert auf das Nierenvol. wie dest. W. Die wirksame Substanz findet sich in den Erythrocyten, der Stoff ist nicht im Plasma vorhanden, sondern nur in den Blutzellen. (Amer. Journ. Physiol. **90**. 168—71. 1/9. 1929.) F. MÜLLER.

Ph. Janson, *Ammoniumchlorid und Hg-Diurese*. NH_4Cl erwies sich als wirksames Mittel zur Verstärkung der diuret. Wrkg. von Hg-Präparaten. (Med. Welt **3**. 1390. 28/9. 1929. Hermersberg.) FRANK.

R. Seyderhelm und W. Klaue, Zur Behandlung der Cystitis und Pyelitis chronica mit Subcutin (Ristsert). Für die Behandlung subakuter bzw. chron. Cystitis u. Pyelocystitis wird Spülung mit 2⁰/₁₀g. Lsg. von *Subcutin (Ristsert)*, phenolsulfosaures Anästhesin, empfohlen. Diese Lsg. eignet sich auch zur Nierenbeckenspülung. (Dtsch. med. Wehschr. 55. 1665. 4/10. 1929. Frankfurt a. M., Hospit. z. Heilig. Geist.) FRANK.

Dagobert Kallmann, Erfahrungen mit einem neuen kombinierten Harnantiseptikum. Als gutes Harnantiseptikum bewährten sich *Gonobletten* (Herst. Dr. COLMANN, Berlin), ein Kombinationspräparat aus Salol, Hexamethylentetramin, Extr. Pichy u. Extr. Uvae ursi. (Med. Welt 3. 1514. 19/10. 1929. Berlin, Krankenh. Lankwitz.) FRANK.

Gebele, Über Hämaturie nach intravenösen Cyclotropininjektionen. Vf. berichtet über einen Fall von Hämaturie nach Injektion von *Cyclotropinin*. Er nimmt an, daß das Urotropin u. die Urotropinkomponente des *Cyclotropinins* durch chem. Reizung des sich im sauren Urin spaltenden HCHO eine hämorrhag. Cystitis u. Nephritis verursachen kann. (Münch. med. Wehschr. 76. 1630—31. 27/9. 1929. München.) FRANK.

Bernhard Keseling, Klinisch-experimentelle Untersuchungen über die abführende Wirkung von „Enos Fruit Salt“. Vf. konnte in Verss. an Menschen zeigen, daß dies seit Jahrzehnten verwendete Abführmittel seine Wrkgg. am Dickdarm, u. zwar vorwiegend am Colon transversum ausübt. *Enos Fruit Salt* ist ein oft auffallend schnelles u. mildes Abführmittel, dessen Wirkungsgrad natürlich von der jeweiligen Anspruchsbereitschaft des Dickdarms abhängt. (Dtsch. med. Wehschr. 55. 1676. 4/10. 1929. Berlin-Wilmersdorf, Städt. Krankenhaus.) FRANK.

S. Loewe, Zur Wirkungsweise der Paraffinpräparate. *Paraffinpräparate* sind sowohl zu Gleit-, wie zu Durchweichungswrkgg. befähigt, u. hierin erschöpft sich im wesentlichen ihr Effekt. Eine eigentliche Abführwrkg. durch primäre oder sekundäre Peristaltikvermehrung kommt bei therapeut. Dosen kaum in Frage. Ob die Durchweichung oder die Gleitwrkg. überwiegt, hängt von dem Grade u. der Stabilität der durchweichenden Emulgierung des Paraffins im Kote ab. Vf. fand, daß ein unverdauliches Emulgens, das im *Agarol* verwendete Agar-Agar, höheren Paraffindosen die restlose Durchdringung der Kotmassen sicherte. Die ziemlich niedrige Tagesdosis, kann schon nicht mehr ganz für die Durchweichung nutzbar gemacht werden, während noch gegen 90 g *Agarol* ihren Paraffingeh. von mehr als 2 Eßlöffeln zu Durchweichungszwecken dem Kot inkorporieren können. (Klin. Wchschr. 8. 1950—52. 15/10. 1929. Mannheim, Städt. Krankenanstalten.) FRANK.

Karl Junkmann und W. Wiechowski, Über das wirksame Prinzip der Kamillenblüten. Das den Blüten „durch ein geeignetes Lösungsm.“ entzogene äth. Öl war auf die spontane Automatie des Kaninchendünndarms sowie auf die *Muskarin*-kontraktur unwirksam. Eine mit dem Aussalzverf. nach WIECHOWSKI gewonnene Substanz (anscheinend Glykosid) setzt in mäßigen, therapeut. Dosen die Motilität des Darmes durch Steigerung der Empfindlichkeit gegenüber hemmenden Impulsen herab; große Dosen hemmen direkt (spasmolyt. Wrkg.). Das schwankend zusammengesetzte Infus ist so ersetzbar. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 144. 1—7. Aug. 1929. Prag, Pharmakol. Inst. d. dtsh. Univ.) P. WOLFF.

Kageyu Yamazaki, Biochemische Untersuchungen über das System, das Vorhof und Ventrikel im Herzen verbindet. I. Glykogengehalt. Entsprechend früheren mkr. Befunden von NAGAYO u. von MÖNCKEBERG wurden im TAWARASchen Bündel des Pferde- u. Ochsenherzens, die sofort nach Tötung zum Einfrieren gebracht waren, erhebliche Glykogenmengen gefunden: Beim Ochsenherzen zwischen 0,5—1,3⁰/₁₀ gegenüber 0,3—0,5⁰/₁₀ im Herzmuskel, beim Pferdeherzen 0,7—1,4⁰/₁₀ gegenüber 0,2—0,4⁰/₁₀ im Herzen (ausgedrückt als Traubenzucker-⁰/₁₀). (Journ. Biochemistry 10. 481—90. April 1929, Fukuoka, Med. Chem. Inst. d. Kyushu Imp. Univ.) F. MÜLLER.

A. Fröhlich und E. Zak, Permeabilitätsstudien am durch Theophyllin beeinflussten Läden-Trendelenburgschen Präparat. Vff. konnten in früheren Verss. zeigen (C. 1927. I. 2752), daß unter dem Einfluß von Theophyllin-Na-acetat die Gewebe durchlässiger werden gegenüber einer Reihe saurer, sulfonierter Farbstoffe sowie Ferrocyanalkalium. Diese Tatsache konnte damals erschlossen werden aus der direkten Beobachtung der Gewebe sowie der stärkeren pharmakolog. Wrkg. der Substanzen. Das LÄWEN-TRENDELENBURGsche Froschgefäßpräparat wird in dieser Arbeit benutzt, um das Abwandern von Trypanblau, Indigocarmin, Glucose u. Jodkalium, welche der zur Durchströmung benutzten Ringerlsg. zugesetzt sind, an Normaltieren u. mit Theophyllin behandelten Tieren quantitativ zu verfolgen. Mit Theophyllin vorbehandelte Esculenten u. Temporarien lassen bei der Durchströmung eine im Vergleich zur Norm

verminderte Abwanderung aller 4 untersuchten Substanzen erkennen. Nur bei überwinternten Fröschen (im März) findet sich eine für Jodkali gesteigerte Durchlässigkeit der Gefäße. Theophyllincinw. auf das Gewebe ist für Jodkali an das intakte Nervensystem gebunden, denn Durchströmung von Präparaten von Normaltieren mit Theophyllin-Ringer hat keinen Effekt, für die Beeinflussung der Glucoseabwanderung ist die Mitwirkung des Nervensystems nicht erforderlich. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 141. 351—65. Mai 1929. Wien, Univ., Pharmakolog. Inst.) KOLL.

A. Szent-Györgyi und **A. N. Drury**, *Der Einfluß von Stoffen, die mit Nucleinsäure verwandt sind, auf das Herz*. Aus Herzmuskelextrakt u. anderen Gewebsextrakten wurde eine Substanz krystallin. isoliert, die aus einer Pentose, Adenin u. einer Pyrimidinbase besteht. Dieser Stoff erzeugt beim Meerschweinchen Herzblock. Das gleiche Prod. entsteht bei neutraler Hydrolyse von Hefenucleinsäure, die $2\frac{1}{2}$ Stdn. bei 145° durchgeführt ist. — Der akt. Stoff, dessen Pikrat hergestellt wurde, erwies sich als *Adenosin*. Aus dem Pikrat gewonnen hat Adenosin genau dieselbe Wrkg. auf den Herzmuskel wie die aus dem Herzmuskelextrakt gewonnene Substanz. Kochen mit Säure hebt gleichfalls schnell die Wrkg. auf, da Adenin selbst inakt. ist. Der wirksame Anteil ist der Komplex: Adenin + Kohlehydrat. Auch durch Entfernung der NH_2 -Gruppe wird die Substanz inaktiv. (Journ. Physiol. 67. XXXV—XXXVI. 25/6. 1929.) F. MÜ.

U. G. Bijlsma und **L. W. van Esveld**, *Die Wirkung von Diäthylin auf den Kreislauf*. Diäthylin ist das Lösungsm. der Campherlsg. „Höchst“. Es zeigte sich, daß Diäthylin allein schon bestimmte pharmakolog. Wrkgg. ausübt, so eine, event. lang anhaltende, Blutdrucksteigerung bei dezerebrierten Katzen nach Vagusdurchschneidung infolge Erregung des Gefäßzentrums in der Medulla oblongata. Vermutlich können hohe Dosen das Gefäßzentrum hemmen. Der Einfluß von Diäthylin auf Herz u. Blutgefäße ist gering; es hat also auf den Kreislauf eine campherähnliche Wrkg. bzgl. der Beeinflussung des Gefäßzentrums. Somit ist am Menschen eine kombinierte Wrkg. von Campher u. Diäthylin zu erwarten; die klin. Dosierung darf demnach nicht allein nach dem Camphergeh. festgesetzt werden. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 144. 32—45. Aug. 1929. Utrecht, Pharmakol. Inst.) P. WOLFF.

H. Weese, *Digitalisverbrauch und Digitaliswirkung im Warmblüter*. II. Mitt. *Der extrakardiale Digitalisverbrauch und die Bedingungen der Glykosidbindung am Herzen*. Die Verss. (vgl. C. 1928. II. 2265), welche zur Feststellung des Verhältnisses der kardial u. der extrakardial (bei intravenöser Injektion!) gebundenen Glykosidmengen geführt hatten, werden erweitert zur Feststellung der Orte, welche am extrakardialen Verbrauch der Digitalisglykoside beteiligt sind. Es wird zunächst an einer Katze ein Herz-Lungen-Präparat nach STARLING gemacht u. dann das zu untersuchende Organ in den Nebenschluß eingeschaltet. Für die quergestreifte Muskulatur (Becken- u. hintere Extremitätenmuskulatur) ergab sich eine jahreszeitliche Schwankung im Bindungsvermögen für Digitalisglykoside, d. h. im Sommer bindet die quergestreifte Muskulatur weniger Glykosid als im Winter. Das Verteilungsverhältnis Herz zu Muskulatur ist für Digitoxin im Sommer durchschnittlich 1:11, im Winter 1:5, für Strophanthin im Sommer 1:15, im Winter 1:5. Das elektive Bindungsvermögen der quergestreiften Muskulatur ist wesentlich kleiner als das des Herzmuskels. Die Leber (sowohl im Herz-Lungen-Präparat als auch am Durchströmungsapparat) bindet ebenfalls beträchtliche Glykosidmengen. Am größten ist die Bindung von Digitoxin u. g-Strophanthin in der Niere, deren elektives Bindungsvermögen dem des Herzmuskels gleichkommt. Im Durchströmungsversuch ergab sich, daß in den Lungen keine Glykoside gebunden werden. Der Vorgang der Glykosidspeicherung verläuft rasch, denn bereits nach einmaliger Organpassage ist das Blut glykosidfrei, auch bei ziemlich rascher Injektion in die Zuleitung zum Organ.

Der Glykosidverbrauch des übrigen Körpers wurde dadurch geschätzt, daß von der Arteria subclavia sinistra aus in die Aorta descendens das Glykosid injiziert wurde u. alsdann an der gleichen Katze im Herz-Lungen-Präparat die Komplementdosis zur Erzielung des Herzstillstandes ermittelt wurde. Das maximale Fassungsvermögen des Körpers für die beiden Glykoside beträgt 23 Herzdosen oder 170% der Dosis letal. minima bei intravenöser Zufuhr. Alle Organe, mit Ausnahme von Lunge u. Blut, können Digitoxin u. Strophanthin binden. — Es folgen Bemerkungen über effektive Grenzdosin in Abhängigkeit von der intravenösen Injektionsgeschwindigkeit u. dem Zustande des Herzens sowie eine Kritik der Standardisierungsmethoden für Digitalis. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 141. 329—50. Mai 1929. München, Pharmakolog. Inst. Univ.) KOLL.

G. Mansfeld und **Z. Horn**, *Untersuchungen über die Wirkungsweise des Gitalins*.

Am isolierten Froschherzen steht die Wrkg. des Gitalins = *Verodigens*, gemessen an der Restitution von durch Ca-Mangel hypodynamen Herzen, der Wirksamkeit gleichwertiger *Digitalis*infuse quantitativ keineswegs nach. Qualitativ ist die Verodigenwrkg. durch eine weit geringere Toxizität u. eine besonders ausgeprägte diastol. Wrkg. bei unveränderter Höhe der systol. Maxima ausgezeichnet. Ein rascheres Eintreten der maximalen Verodigenwrkg. war nicht nachweisbar, so daß die klin. beobachtete raschere Wirksamkeit auf günstigerer Resorbierbarkeit beruhen dürfte. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 144. 46—54. Aug. 1929. Pécs, Pharmakol. Inst.) P. WOLFF.

Drügg, *Thermometerverletzung mit Quecksilbervergiftung*. Bericht über Verletzungen, die dadurch entstanden sind, daß beim Zerbrechen von Thermometern Hg in das Gewebe der Finger gepreßt wurde u. zu einer Hg-Vergiftung führte. Je feiner die kleine Menge Hg verteilt ist, um so größer ist die Resorptionsgeschwindigkeit u. damit die Vergiftungsgefahr. Jede derartige Verletzung ist vor jeder weiteren Unters. röntgenolog. zu untersuchen. Dem etwa vorhandenen Hg ist breiter Abfluß zu verschaffen, bevor es durch Kneten, Massieren u. dgl. weiter zersprengt wird. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 1637—38. 27/9. 1929. Köln, Univ.) FRANK.

Ferdinand Flury, *Die Therapie der gewerblichen Vergiftungen durch Ätze*. Klin. Bericht. (Med. Welt 3. 1511—13. 19/10. 1929. Würzburg, Univ.) FRANK.

W. D. Halliburton and others, *The Essentials of chemical physiology*. 12 th ed. London: Longmans 1929. (396 S.) 8°. 9 s. net.

M. Vignal, *Les Rayons ultraviolets et infra-rouges*. Coll. des actualités de médecine pratique. Paris: G. Doin et Cie. 1929. (240 S.) Br.: 30 fr.

F. Pharmazie. Desinfektion.

John C. Krantz jr. und Neil E. Gordon, *Studie über die emulgierenden Eigenschaften bestimmter Arabinsäuresalze*. Vff. untersuchen eine Anzahl von Substanzen auf ihre emulsionsfördernden Eigg. Während Magnesium-, Calcium-, Kobalt- u. andere Oleate W.-in-Öl-Emulsionen bilden, fördert Arabinsäure, ihr Natrium-, Magnesium- u. Ferrisalz die Bldg. von Öl-in-W.-Emulsionen. Bleiarabinat erwies sich als wirkungslos. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 463—68. Mai 1929.) ZIMMERMANN.

John C. Krantz jr., *Die Pufferwirkung von Acacia und Tragacanth*. Vf. mißt die $[H^+]$ von Öl-W.-Emulsionen unter Zusatz von Acacia u. Tragacanth. Bei Acacia steigt die pH-Kurve im Bereich $pH = 0-3$ steil an, bleibt dann im Bereich 3—11 konstant bei 4,2, um erneut steil anzusteigen. Bei Tragacanth ist der Gesamtanstieg der Kurve sanfter, im Bereich $pH = 5-9$ verläuft sie wagerecht u. die pH der Lsg. bleibt ziemlich konstant 5,5. Der Faktor „ β “ der allgemeinen Puffergleichung nach VAN SLYKE (C. 1923. II. 1230) in 0,1-mol. Lsg. bei $pH = 3$ für Acacia wurde zu 0,034 bestimmt. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 469—73. 1929. Mai. Baltimore, Pharm. Unters.-Labor.) ZIMMERMANN.

G. Tellera, *Konservierung von Wasserstoffsperoxyd*. Zur Konservierung von H_2O_2 sind alle Substanzen ungeeignet, die z. B. durch alkal. Rk. den Zerfall des H_2O_2 beschleunigen oder die selbst durch das Superoxyd oxydiert werden. Geeignet dagegen sind eine Reihe saurer oder neutraler Substanzen. Vf. empfiehlt als Stabilisator Na-Benzoeat u. Methyl p oxybenzoat (Nipagin). Bei Verwendung von 1,5 g Nipagin auf 1 l H_2O_2 war der Geh. an akt. O_2 während eines Jahres nur um 0,448% gesunken, während der Verlust ohne Stabilisator in derselben Zeit 6,272% betrug u. bei Verwendung von 5 g Na-Benzoeat auf 1 l 1,176%. (Boll. chim. farmac. 68. 773—76. 15/9. 1929.) WEISS.

Harvey B. Haag und Robert A. Hatcher, *Die Haltbarkeit von Digitalis und einiger seiner Präparate*. (Amer. Journ. Pharmac. 101. 474—80. Juli 1929. — C. 1929. II. 1562.) HERTER.

P. Chéramy, *Das Ephedrin*. Übersichtsreferat über Vork., Gewinnung, Synthese, chem. Eigg. u. physiolog. Wrkg. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 10. 267—80. 16/9. 1929.) HERTER.

W. Peyer und H. Uhlmann, *Über Fichtennadelextrakte und andere Badepräparate*. VI. (Vgl. C. 1927. I. 2342.) a) *Fichtennadelextrakte und deren Ersatzstoffe*. Entgegen früheren Ergebnissen fanden Vff. als Höchst-Mineralstoffgeh. eines reinen Latschenkieferbadeextraktes 7,4%. Im PLATZSOHEN Capillarapp. (JAECKEL u.

SCHWUCHOW, Berlin) fanden sie Steighöhen bis 17,5—19,0 ccm für Sulfitleugen, für reine *Fichtennadelextrakte* aber nur bis 9,5 cm, meist viel weniger. (H. Kaiser, Stuttgart, hat nach privater Mitt. nur 1—2 cm Steighöhe beobachtet.) Die Lsgg. hierzu waren nach dem Trockenextraktgeh. hergestellt worden (10%/ig.). Der Ä.-Ausschüttelung nach BOHRISCH (C. 1926. II. 1984) legen Vff. keinen großen Wert bei. Tabletten- u. Pulver-Ersatzpräparate, besonders die sprudelnden, lehnen Vff. als ungeeignet ab. Unters.-Ergebnisse von Fichtennadelextrakten: „*Echtes Schwarzwälder Fichtennadelextrakt, garantiert naturrein*“ (Pino A. G., Freudenstadt): Äth. Öl 1,5%, Trockenrückstand (im folgenden T.R.): 62,6%, Mineralstoffe (Min.) 3,8%, Sulfitblauge (S.A.): —. „*Schwarzwälder Fichtennadelbadeextrakt*“ (Darsteller ders.): Äth. Öl 2,0—3,0%, T.R. 68,0—71,0%, Min. 11,7—13,0%, S.A. + (3 Proben). — *Latschenkiefernbadextrakt* (Jos. Mack, Reichenhall): Äth. Öl 1,0%, T.R. 49,2%, Min. 7,2%, S.A. —. — *Fichtennadelextrakt* (W. ZITKOW, Rudolstadt): Äth. Öl 2,2%, T.R. 75,4%, Min. 4,6%, S.A. —. — *Fichtennadelbadeextrakt „extra medicinale*“ (Dr. R. F. KORTE, Hameln): Äth. Öl 1,6%, T.R. 64,0%, Min. 11,3%, S.A. +. — Derselbe, 2. Muster: Äth. Öl 2,0, T.R. 67,6%, Min. 12,9%, S.A. +. — *Fichtennadelbadeextrakt I a*: Äth. Öl Spur, T.R. 70,7, Min. 13,7%, S.A. +. — *Fichtennadelextrakt* (ZITKOW, Rudolstadt): Äth. Öl 2,0%, T.R. 63,0%, Min. 4,1%, S.A. —. — *Dr. Eder's Fichtennadelextrakt* (G. SCHMALFUSS, Köln a. Rh.): Äth. Öl 4,0%, T.R. 62,0%, Min. 14,0%, S.A. +. — *Pinipur „Der echte Fichtennadelextrakt*“ (LICHTENHELD, Mellenbach): Äth. Öl 4,0%, T.R. 63,0%, Min. 14,9%, S.A. +. — *Fichtennadelextrakt (Bad Grund)* (Städt. Kurverwaltung Bad Grund): Äth. Öl 2,0%, T.R. 41,0%, Min. 2,5%, S.A. —. — *Schwarzwälder Fichtennadel-Badeextrakt „garantiert naturrein*“ (PINO A. G., Freudenstadt): Äth. Öl 2,0%, T.R. 70,0%, Min. 3,4%, S.A. —. — *Fichtennadelextrakt, hocharomat. Naturware* (C. A. BÜCHNER, Rudolstadt): Äth. Öl 1,0%, T.R. 62,2%, Min. 3,3%, S.A. —. — *Pinom Fichtennadelbadeextrakt* (RICHTER u. Cie A. G., Rudolstadt): Äth. Öl 2,1%, T.R. 68,0%, Min. 4,4%, S.A. —. Die Unters.-Ergebnisse von weiteren 9 Extrakten unbekannter Herkunft nicht referiert! — *Fichtennadel-Pulver u. -Tabletten*: „*Silvapan Tannenozon* (Pino A. G., Freudenstadt): hellorangefarbenes Pulver, Äth. Öl Spur, Cl u. CO₂ +. — *Fichtennadelbad „Götz*“ (R. ROST, Weimar): orangefarb. Pulver, Äth. Öl 5,0%, Cl u. CO₂ +. — *Glatzer Fichtennadelbad* (Fr. M. WERNER, Magdeburg): orangefarb. Pulver, äth. Öl Spur, Cl +. — *Fichtennadelbadepulver, schäumend* (Dr. R. F. KORTE, Hameln): bräunliches Pulver. Äth. Öl 5,0%, Cl +. Anilingefärbt. Farbe des Bades: braun. — *Edeltannen-Nervenbad* (MADAUS, Radeburg): grüngefleckte Tabletten. Äth. Öl Spur, Cl +. Badewasser: giftgrün. — *Rucoson, sprudelndes Fichtennadelbad* (L a b R u c o, Berlin): orangefarbene Tabletten. Äth. Öl 5,2%, Cl u. CO₂ +. — *Rucoson* (Darst. ders.): hellorangefarb. Tabletten, äth. Öl: Spur. Cl +. — *Rucopin, sprudelndes Fichtennadel-Kräuterbad* (Darst. ders.): ebenso. — *Regia Edeltanne*: hellorangefarb. Tabletten, äth. Öl 2,0%. — *Tannenozon Silvapan stark brausend* (Pino A. G., Freudenstadt): orangefarb. Tabletten. Äth. Öl 2,5%, Cl u. CO₂ +. — *Christol* (Divinal-Werk, Bad Reichenhall): braune Tabletten. Äth. Öl 4,7%. Bei 100° flüchtig 3%, Glührückstand 89%. W.-Unl.: mkr. Reste von Fichtennadelextrakt, Sulfat +. — *Nervengold, biol. Fichtennadel-Wacholderbad* (MADAUS, Radeburg): hellorangefarb. Tabletten, äth. Öl 1,0%, Cl u. B +. — *Bio-Bad* (Biochem. Labor. GROSS, Berlin, G. m. b. H.): gelborangefarb. Tabletten. Äth. Öl 1,0%. Enthält 97,2% NaCl. — *Perozon Fichtennadelbäder* (Chem. Fabrik Perozon (?), Zwickau): dunkelbraune Tabletten mit ca. 10% Fichtennadelextrakt. Äth. Öl 3,0%, Cl +. — *Fichtennadel-Sprudeltabletten* (Dr. R. F. KORTE, Hameln): hellorangefarb. äth. Öl 3,0%, Cl u. CO₂ + (Ca 200 ccm CO₂ je Tablette). — *Fichtennadel-Badetabletten* (Darst. ders.): orangefarben, äth. Öl 2,5%, Cl +. Soweit nicht anders erwähnt, fluoresciert das Badewasser gelbgrün. — Fl. Fichtennadel-Badezusätze: *Echte Schwarzwälder Fichtennadelbademilch, 20% grün* (Pino A. G., Freudenstadt): Äth. Öl 20%, D.²⁰ 1,0080; Trockenrückstand 9,8%, Min. 3,25%, Fettsäuren 18,6%. — *Echte Schwarzwälder Fichtennadelbademilch, 20% weiß* (Darst. ders.): äth. Öl 20%, D.²⁰ 0,990, T.R. 6,30%, Min. 1,55%, Fettsäuren 7,2%. — *Echte Schwarzwälder Fichtennadelbademilch, 40% farblos* (Darst. ders.): äth. Öle 40%, D.²⁰ 0,9970, TR.²⁰ 17,70%, Min. 4,44%, Fettsäuren 20,8%. — *Pinodor weiß 20%*, mit Pfefferminzöl (Darsteller ders.): äth. Öl 20%, D.²⁰ 0,983, T.R. 3,6%, Min. 0,80. — *Pinodor grün 20%*, mit Pfefferminz: äth. Öl 20%, D.²⁰ 0,9912; T.R. 10,20%, Min. 3,25%. — *Lacpinin, Fichtenmilch* (Wolo A. G., Zürich): äth. Öl 20%, D.²⁰ 0,985, T.R. 4,25%, Min. 0,70%. — *Biolog. Fichtennadelbad Dr. Nolte* (Darsteller unbekannt): äth. Öl 16%, D.²⁰ 0,997, T.R. 9,70%, Min.

2,00%, Fettsäuren 18,1%. — *Furuna-Balsam* (Kolloid-chem. G. m. b. H., Frankfurt a. M.): äth. Öl 20%, D.²⁰ 0,9930, T.R. 45,70%, Min. 5,70%, Fettsäuren 39,0%. — *Riacinol* (emuls. ol. pini) (Dr. ROHRBACH, Stuttgart-Cannstatt): äth. Öl 20%, D.²⁰ 1,0350, T.R. 26,0%, Min. 0,0%. — *Fichtennadelbad, extra stark* (Prof. Dr. FRÖHLICH u. Sohn, Eisenach): äth. Öl ca. 10%, Geruch vorwiegend nach Eucalyptusöl. D.²⁰ 0,9012, die wss. Schicht 1,0180, T.R. 2,10% nach Trennung vom Öl. Min. 1,785%. — *Fichtennadelmilch* (*Vegetar. Milch zur Gesichts- u. Körperpflege*) (*Lactocosmetica*, München): äth. Öl 22%, D.²⁰ 0,9899, T.R. 0,44%, Min. 0,240%. — *Fichtennadelmilch, weiß* (Dr. R. F. KORTE, Hameln): äth. Öl 10%, D.²⁰ 0,9900, T.R. 2,25%, Min. 0,400%. Vff. fordern pro Bad mindestens 2,0—2,5 g reines, natürliches äth. Öl. Als Emulgens eignet sich Türkischrotöl, sowie auch Spiritus saponis kalini. *Alcarrin-Triübungsöl* (R. F. KORTE, Hameln) war ein nach Ricinus- u. Türkischrotöl riechendes Öl, das das Badewasser trüben soll, evtl. mit Zusatz von Kalkwasser. D.²⁰ 1,037, T.R. 46,8%, Min. 6,3%. Fettsäuren 27,6%. — b) *Kohlensäurebäder*. Vff. verlangen dafür 5—600 g NaHCO₃ = 145—160 l CO₂, die in 20—25 Min. frei gewonnen sein sollen. „*Silvapan*“ *Fichtennadelkohlendioxid* (Pino A. G., Freudenstadt): CO₂-Träger: 80% NaHCO₃, 20% NaCl. Äth. Öl nur in Spuren. CO₂-Entwickler: Al-Sulfat, CO₂: 132,5 l. — *Kohlensäurebad der Königl. priv. Hofapotheke in Kiel*, C. H. RÜDEL: mögliche CO₂-Menge 103 l. Zus.: NaHCO₃ + Al-Sulfat. Preiswert u. befriedigend. — *Kohlensäurebad „Oallata“ mit Kohlensäure und Fichtennadel* (Ratsapotheke, Grimmen): CO₂-Träger: NaHCO₃, CO₂-Entwickler: Ameisen- u. Essigsäure, mit Soole u. Fichtennadlextrakt versetzt (T.R. 29,0%, Min. 7,1%). Mögliche CO₂-Entw.: 178,8 l. — *Sauerstoffbäder*, Richtlinien: 250 g 10%/ig. Perborat = 18 l O, mindestens aber 14,5 l, die bei n. Verdünnung (200 l Badewasser) in 20 Minuten bei 34—35° fast restlos gleichmäßig in feinsten Perlen frei werden. Das Badewasser soll möglichst klar bleiben u. die Haut nicht färben. Diesen Bedingungen genügt nur „*Leithof's Sauerstoffbad*“. Unters.-Ergebnisse: *Silvapan Fichtennadel-Sauerstoffbad* (Pino A. G., Freudenstadt): Perborat entspricht 17,44 l O₂. Nach 15 Min. restlos entwichen. Äth. Öl im Perborat 1,2%. — *Ozet-Bad M I Dr. med. Sarrason* (Elkan Erben G. m. b. H., Berlin): Perborat entspricht 21,795 l O₂, davon noch 3,695 l nach 20 Min. ungenutzt im Bade. — *Dokko-Sauerstoffbad* (Dr. R. F. KORTE, Hameln): Perborat (8,7%/ig) entspricht 15,81 l O₂, davon nach 20 Min. noch 2 l im Bade. — O₂- u. CO₂-Bäder aus Bomben sind unbedingt abzulehnen. — *Schwefelbäder*. Richtlinien: Mindestens 50 g Schwefeleber in Substanz oder Lsg. oder 200 g VLEMINCKXsche Lsg. Die Anschüttelung 1:100 von kolloidalem S mit dest. W. darf in 24 Stdn. kaum absetzen. — *Silvana-Schwefelbad* (MAX ELB, Dresden): milchige, bei mkr. Betrachtung fast homogene Fl., die 1:10 verd. nach 24 Stdn. kaum abgesetzt hatte. D.²⁰ 1,259, T.R. 42,7%, Min. 16,6% (mit HCl stark brausend). — *Sulfobad Helfenberg*: tiefdunkle alkal. Fl., D.²⁰ 0,964, T.R. 18,6%, Min. 4,8%, CS₂ extrahiert S. Künstlich gefärbt. — *Schwefelbadextrakt* (Dr. ROHRBACH, Stuttgart-Cannstatt), dürfte eine ca. 20%/ig. Lsg. von Alkalisulfiden mit S in besonders lockerer Bindung sein. Beim Verdünnen, besonders mit Leitungswasser, Abscheidung feinst verteilter S. — *Kolloidales Schwefelbad in Pulverform* (Dr. R. F. KORTE, Hameln) war eine Mischung von 90% Soda u. 10% S praec., parfümiert mit Koniferenölen. — *Kräuterbäder* (aromat. Bäder u. deren Ersatzstoffe). Richtlinien: frisch bereitete Aufgüsse oder Abkochungen aus 500 g Drogen oder -gemisch. Extrakte müssen 500 g Droge entsprechen u. in W. fast klar l. sein. Bei künstlichen arom. Bädern müssen 2—2,5 g äth. Öl je Bad gefordert werden. — *Dr. Noltes biolog. Kalmusbad*: T.R. 67%, Min. 9,5%, äth. Öl 0,75%, SO₂ —. Möglicherweise Zusatz von ca. 20% Melasse. — *Dr. Noltes biolog. Haferstrohbäd.*, gegen Steinleiden, Gries u. Hautausschlag: dunkelbraune sirupöse Fl., T.R. 52%, Min. 3,9%, äth. Öl 0,1%, SO₂ u. Melasse —, Reines Extrakt. — *Eucalyptusbäd.* (Darst. unbekannt, gekauft in Dr. GREITHERS Saluskurhaus, Halle): 20%/ig. Lsg. von Eucalyptus — in Türkischrotöl. — *Heublumenbadeessenz* (Dr. ROHRBACH, Stuttgart-Cannstatt): 10%/ig. Lsg. verschiedener äth. Öle u. Farbstoff in Türkischrotöl. Deutlich erkennbar: Pfefferminzöl. — *Kundalini-Bäder* (Kräuter-Kundalini, München): Schwitz-, Rheuma-, Herz-, Nerven-, Hautbad A (für weiße Haut) u. B (für gebräunte Haut), Sitzbad A u. B, Schlankbad, waren vielfach mit roten u. gelben Farbstoffpartikeln durchsetzte Kräuterpulver in Mengen von 30—55 g, denen Vff., besonders in Anbetracht der geringen Menge, ernsthafte Wrkg. absprechen möchten. — *Lohe-Badeextrakt, gereinigt* (C. A. BÜCHNER, Rudolstadt): T.R. 56,2%, Min. 2,1%, äth. Öl Spuren, Gerbstoff 24,9%. Sulfitablauge

u. Melasse —. Rein u. ungestreckt. (Apoth.-Ztg. 44. 1130—35. 11/9. 1929. Halle a. S.)

HARMS.

Ugo Cazzani, *Über die Sterilisation von Urotropinlösungen*. Werden Ampullen mit Urotropin 20 Min. im Autoklaven bei 120° behandelt, so bleiben die Lsgg. klar u. farblos. Bei längerem Erhitzen tritt bräunliche Verfärbung ein. Diese Behandlungsweise von LEULIER, SIMEON u. FINCK (Mitteilung der pharmaceut. Ges. von Lyon, Sitzung vom 14/12. 1928) hält Vf. für unangebracht, weil er schon bei 1-std. Erhitzen im W.-Bad im Urotropin ein Ansteigen des pH-Wertes von 7,8 auf 9,2 feststellen konnte, was wahrscheinlich in einer Abspaltung von Formaldehyd u. NH₃ seine Ursache hat. Beide Prodd. lassen sich nachweisen. Vf. bestätigt die Meinung der oben genannten Vff., daß außerdem die Bldg. von primären Aminen u. vielleicht auch von etwas Aldehydharz, das Ursache der Verfärbung sein könnte, möglich ist. (Boll. chim. farmac. 68. 821—23. 30/9. 1929. Mailand, Serotherapeut. Inst.)

WEISS.

Felix Meyer, Aachen, *Herstellung von Glasgefäßen mit Hals, besonders Ampullen*. (D. R. P. 485 091 Kl. 32 a vom 2/4. 1926, ausg. 24/10. 1929. — C. 1929. I. 1495.) KÜH.

Abbott Laboratories, North Chicago, übert. von: **Ernest H. Volwiler**, Highland Park, V. St. A., *Dünndarmkapseln. Gelatinekapseln*, die ungel. den Magen passieren sollen, erhalten einen Überzug von *Celluloseestern*, z. B. von *Nitro- oder Acetylcellulose*. — Dazu können die üblichen Lacke verwendet werden. (A. P. 1 690 760 vom 5/1. 1927, ausg. 6/11. 1928.)

SARRE.

C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh. (übert. von: **Clemens Schöpf**, München, *Herstellung von Derivaten des Dihydrocodeinons und seiner Substitutionsprodukte*. Durch Acylierung von *Dihydrocodeinon* (I) oder seinen Deriv., vorzugsweise mit Hilfe von Säureanhydriden, werden Acylverb. erhalten, welche den Acylrest in Ring 3 (Formel nach GULLAND u. ROBINSON; der Ref.) tragen. — Aus I u. Eg.-Anhydrid wird die *Acetylverb.*, F. 154—155°, F. des *Hydrochlorids* 132—135° erhalten. — Die *n-Butyrylverb.* wird aus Ä. als nicht krystallin. M. gewonnen, deren *Jodmethylat*, Krystalle aus A., bei 220—222° schm. u. deren *Hydrobromid*, F. 225°, aus verd. CH₃OH krystallisiert. — Das *Benzoylderiv.* ist gleichfalls nicht krystallin., während sein *Jodmethylat* aus Eg. u. CH₃OH krystallisiert, F. 240—242°. — Die *Acetylverb.* des *Bromdihydrocodeinons* schm. bei 160—162°, F. des *Hydrobromids* 128—132°. — Die Verb. sollen *therapeut.* Anwendung finden. (A. P. 1 731 152 vom 13/10. 1928, ausg. 8/10. 1929. D. Prior. 27/10. 1925.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Heilmitteln*. Doppelverb. 5,5-disubstituierter Barbitursäuren mit Äthern des 6,8-Dioxychinolins werden durch doppelte Umsetzung ihrer Salze erhalten. — Z. B. wird das *Na-Salz* der *Phenyläthylbarbitursäure* mit 6,8-Diäthoxychinolinhydrochlorid umgesetzt, ferner das *Na-Salz* der *Cyclohexenyläthylbarbitursäure* mit 6,8-Dimethoxychinolinhydrochlorid. (E. P. 306 905 vom 26/2. 1929, Auszug veröff. 24/4. 1929. Prior. 27/2. 1928.) ALTPETER.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung von physiologisch wirksamen Stoffen aus innersekretorischen Organen*, dad. gek., daß man in weiterer Ausbildg. des Verf. des Hauptpat. bei der Gewinnung von Hormonen mit Hilfe von Erdalkalien in wss. organ. Lösungsm. hier einmittelbar aus den Organen extrahiert. Es gelingt so, die im Hauptpat. vorgesehene Extraktion der Ausgangsstoffe mit organ. Lösungsm. zu ersparen. Z. B. wird fein zerkleinerte frische *Placenta* mit Ca(OH)₂ u. *Silicagel* in 40%ig. CH₃OH bei 60° während 2 Stdn. behandelt, filtriert, zur Trockne verdampft, der Rückstand in W. gel. u. mit Ä. extrahiert. — In gleicher Weise lassen sich *Testikeln* oder *Keimdrüsen* ausziehen. (E. P. 294 651 vom 25/7. 1928, Auszug veröff. 19/9. 1928. D. Prior. 29/7. 1927. Zus. zu E. P. 291 006; C. 1929. II. 2912.)

ALTPETER.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Gewinnung von Sexualhormonen* in wasserl. Form durch Behandlung der Organe mit einer wss. Lsg. schwacher Säuren wie *Milchsäure*, *Weinsäure* oder anderer Mono- oder Polycarbonsäuren an Stelle der im Hauptpat. beschriebenen Verwendung von Erdalkalien. Während das Hormon in Lsg. geht, bleiben die Ballaststoffe ungel. — Z. B. wird das rohe *Hormonöl* aus *Placenta*, *Ovarien*, *Testikeln* usw. mit einer wss. Lsg. von Milchsäure geschüttelt, vom ungel. Öl abfiltriert, die saure Lsg. eingeengt oder neutralisiert. (E. P. 307 054 vom 25/1. 1929, Auszug veröff. 24/4. 1929. Prior. 3/3. 1928. Zus. zu E. P. 276 994; C. 1929. I. 109.) ALTPETER.

Andrew Home-Morton, London, England, *Gewinnung von Sexualhormonen*. (E. P. 316 359 vom 7/5. 1928, ausg. 22/8. 1929. — C. 1929. II. 1325 [Oe. P. 113 466; F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co.].)

ALTPETER.

Fortsschritte der Heilstoffchemie. Dargestellt von Josef Houben. Abt. 1: Das deutsche Patentschriftwesen. Bearb. von J. Houben. Bd. 5. Berlin: W. de Gruyter & Co. 1929. 4^o. 5. 1918—1925. (XI, 995 S.) M. 120.—; Hldr. M. 130.—.

G. Analyse. Laboratorium.

—, *Laboratoriumsmaschinen der Fa. Steeg & Reuter G. m. b. H., Bad Homburg v. d. Höhe*. Zur Anfertigung von An- u. Dünnschliffen haben sich diese App. bewährt. Sie werden an Hand von Abbildungen beschrieben. (Metall-Wirtschaft 8. 778. 9/8. 1929.) WILKE.

Everett P. Partridge, *Technische Messungen. I. Wägung*. Besprechung einiger moderner Waagen, besonders solcher von automat. Art, für große Gewichtsmengen. (Ind. engin. Chem. 21. 740—44. Aug. 1929. Ann Arbor [Mich.]) R. K. MÜLLER.

Keiji Yamaguchi und Sakuichi Togino, *Eine einfache Methode zur Bestimmung der Orientierung eines Krystalls nach einer Laueaufnahme*. Zur Best. der Lage der Achsen wird ein neuer App. verwendet, die „krystallometr. Kugel“, durch welchen die Arbeit vereinfacht wird. (Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 2. 73—76. Aug. 1929.) EISENSCHITZ.

A. Boutaric, *Die Ultramikroskope und ihre Anwendungen*. Beschreibung verschiedener Konstruktionen mit Abbildungen. (Science mod. 6. 433—38. Okt. 1929. Dijon, Fac. des Sc.) BEHRLE.

Tom. Barth, *Einige neue Schmelzen hoher Lichtbrechung für Einbettungszwecke*. Als Substanzen mit hohem Brechungsindex, die zum Einbetten bei opt. Unters. Verwendung finden, sind die *Thallohalogenide* geeignet. Die Präparate werden in die (isotropen) Salze eingeschmolzen. Die Dispersionskurve von $TlCl$ u. $TlBr$ wird mitgeteilt. TlJ ist bei Zimmertemp. rhomb. (Umwandlungspunkt 170°), kann aber kurze Zeit in unterkühltem Zustand kub. erhalten werden. $TlBr-TlJ$ geben eine Reihe Mischkrystalle, die gleichfalls für Einbettung geeignet sind; sie werden durch Fällung mit $KBr-KJ$ -Gemisch erhalten. Ihre Dispersionskurve wird mitgeteilt. Sie absorbieren bei kurzen Wellen, sind aber außerhalb des (scharf abgegrenzten) Absorptionsbereichs glasklar u. gut durchsichtig. (Amer. Mineralogist 14. 358—61. Okt. 1929. Dept. of Mineralogy a. Petrography Harvard Univ.) EISENSCHITZ.

A. Piccard und E. Stahel, *Eine mit Flüssigkeit gefüllte Ionisationskammer von kleinen Dimensionen und ihre Verwendung in der Radiologie*. Vf. beschreibt einen App., der zur Strahlungsmessung der in der Medizin verwendeten Ra-Nadeln geeignet ist, u. dessen Meßbedingungen möglichst den biolog. Bedingungen im Gewebe entsprechen. Der App. besteht aus einem kleinen Zylinder (Durchmesser 2 mm, Höhe 0,8 mm), der mit einer organ. Fl. (Pae.) gefüllt ist, u. dessen Wände aus einem organ. Isolator gebildet sind. Schr. feine Al-Blättchen oder Graphitschichten dienen als Elektroden. (Helv. phys. Acta 2. 298—99. 31/10. 1929. Brüssel.) WRESCHNER.

Karl Schaum, Lothar Hock und Willy Dannefeller, *Photometrische und spektral-photometrische Studien. VIII. Über das Messen mit dem König-Martensschen Spektral-photometer*. (VII. vgl. C. 1929. I. 111 [im Original wesentlich als VI. angegeben].) Es wird eine Methode zur Eichung des KÖNIG-MARTENSschen Spektralphotometers angegeben, welche die Anzahl der Winkelablesungen verringert bzw. die Genauigkeit vergrößert. Das Spektralphotometer wird so geeicht, daß bei den späteren Ablesungen in einem oder zwei Teilkreisen durch Verwertung der Eichwerte der ganze Teilkreis ausgenutzt wird. — Vff. eichen ihre App. mit Kaliumbichromatlg. u. bestimmen dann die Extinktion von $KMnO_4$. Die erhaltenen Werte werden mit den Werten anderer Forscher graph. u. tabellar. verglichen. — Weiter wird die Einw. von Alkali auf Natriumpikrat spektralphotometr. verfolgt. Es werden die Extinktionskoeffizienten von Natriumpikrat in rein wss. Lsg. u. in Lsgg. mit steigenden Mengen $NaOH$ gemessen. Es zeigte sich, daß zunächst ein Vorgang unter Farbänderung abläuft, der durch Neutralisation rückgängig gemacht werden kann. Außerdem bildet sich aber beim Altern u. unter dem Einfluß von Licht ein neuer Stoff. Die Lsgg. sind nach längerer Zeit rotbraun geworden; gleichzeitig läßt sich NH_3 nachweisen. Es scheint sich um denselben Stoff zu handeln, der beim Kochen von Pikrinsäure mit Alkalihydroxyd entsteht. — Die Zers. in wss. Lsg. tritt auch mit KOH stark, mit NH_4OH deutlich, mit $(CH_3)_2NOH$ merklich u. mit Na_2CO_3 sehr wenig ein. Der Grad der Zers., der durch die Farbvertiefung gemessen wurde, ist also von der $[OH^-]$ abhängig. — Andere Nitrophenole (o-, p-Nitrophenol, α -, β -Dinitrophenol) zeigen bei Zugabe von Alkalihydroxyd nur

den plötzlichen Farbumschlag, der durch Neutralisation wieder rückgängig gemacht werden kann. Altern u. Licht sind ohne Einfluß. (Ztschr. wiss. Photogr., Photo-physik u. Photochem. 27. 145—68. Nov. 1929.) LORENZ.

Joseph Razek und Peter J. Mulder, *Photoelektrisches Spektrophotometer*. Beschreibung eines photoelektr. Spektrophotometers, bestehend aus opt. System, Photozelle u. Röhrenverstärker. (Physical Rev. 33. 284—85. Febr. Pennsylvania Univ. Vortrag auf d. Tag. d. Amer. Physik. Ges. 27.—31. XII. 1928.) LESZYNSKI.

Alexander Janke und Stephan Kropacsy, *Die Bestimmung des Wasserstoff-exponenten mittels des Stufenphotometers*. I. Es wird eine Methode beschrieben, um durch Best. des Extinktionskoeffizienten mittels des Stufenphotometers nach PULFRICH p_H von Lsgg. mit einer Genauigkeit von mindestens 0,05 p_H zu ermitteln. Die einfarbigen Indicatoren, vor allem die Nitrophenole nach MICHAELIS, sind unter Verwendung des strengen Violettfilters S 43 gut brauchbar. Als Vergleichsnormale dient bei opt. leeren Lsgg. dest. W., anderenfalls die zu untersuchende Lsg. + einer dem Vol. der benutzten Indicatorlsg. gleichen Menge W. Die Best. des funktionellen Zusammenhanges zwischen p_H , Photometerablesung u. Entwicklungskoeffizient wird für *p-Nitrophenol* durchgeführt. (Biochem. Ztschr. 213. 154—69. 23/9. 1929. Wien, Techn. Hochsch.) KRÜGER.

Carlos del Fresno und Luis Valdés, *Potentiometrische Bestimmungen mit Ferricyanid in alkalischer Lösung*. II. Arsen, Antimon, Zinn und Thallium. (I. vgl. C. 1929. II. 1437.) Die Oxydation der in alkal. Medium vorliegenden niederen Oxydationsstufen von As, Sb u. Sn mit $K_3Fe(CN)_6$ -Lsg. gelingt quantitativ u. läßt sich zur potentiometr. Titration verwenden. Bei As u. Sb muß bei etwa 70° titriert werden, was aber an der Luft geschehen kann, während bei Sn das Arbeiten im N_2 -Strom nötig ist, die Titration aber bei gewöhnlicher Temp. erfolgen kann. Auch Tl' läßt sich mit $K_3Fe(CN)_6$ in alkal. Lsg. titrieren, die Resultate liegen aber etwa 1% zu niedrig. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. 595—604. Juli/Aug. 1929. Oviedo, Lab. f. anorgan. Chemie.) R. K. MÜLLER.

Glenn E. Cullen, *Eine verbesserte Form der Chinhydronelektrode*. Vff. beschreiben eine Verbesserung der einfachen Mikrochinhydronelektrode von CULLEN u. BILLMAN (vgl. C. 1926. I. 452), die besonders für Unterss. an CO_2 -haltigen Lsgg. geeignet ist. Bei der neuen Form ist an das Elektrodengefäß seitlich ein Glasrohr angeschmolzen, in dem sich ein Glasstempel bewegt. Durch Herausziehen dieses Stempels werden die zu untersuchenden Sera oder anderen CO_2 -haltigen Fl. soweit heraufgesaugt, daß sie die Pt- oder Au-Elektrode völlig bedecken, ohne daß dabei die Lage der Elektrode gestört wird. Es wird in diesem App. sehr wenig Fl. verbraucht, u. die Oberfläche der Fl. ist nicht der Luft ausgesetzt. (Journ. biol. Chemistry 83. 535—38. Sept. 1929. Nashville, Vanderbilt Univ.) WRESCHNER.

Julius Sendroy jr. und A. Baird Hastings, *Die Aktivitätskoeffizienten bestimmter Säurebasenindikatoren*. Es wurden untersucht Phenolrot, Bromkresolpurpur u. Bromkresolgrün, die zwischen $p_H = 4,0$ u. 8,2 anzeigen. Die sehr genauen Unterss. ergaben, daß sich diese 3 ebenso wie andere typ. Elektrolyte verhalten. Dies bewiesen elektrometr. p_H -Bestst., verglichen mit colorimetr. Ablesungen bei Ggw. von NaCl, KCl, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $MgCl_2$, $MgSO_4$, Mischungen von Acetat, Phosphat u. Traubenzucker. — Der Wert pk' hängt ab von dem gesamten Elektrolytgeh. der Lsg., daher verändert Zusatz von Neutralsalz die Färbung der Indicatorlsg. Die quant. Beziehungen zwischen Ionengeh. u. pk' lassen sich durch die Gleichung von DEBYE u. HÜCKEL ausdrücken die auf der Annahme beruht, daß alle Salze vollkommen dissoziiert sind u. daß der gesamte Effekt ihrer Ionen auf die Veränderung von p_H' in erster Annäherung der Quadratwurzel ihres Ionengeh. proportional ist. — Verglichen mit der Wrkg. des Gesamtionengeh. sind spez. Einflüsse unbedeutend. (Journ. biol. Chemistry 82. 197 bis 246. April 1929. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res., Hosp.) F. MÜLLER.

A. del Campo, A. Rancaño und E. Garcia Subero, *Umschlags- p_H einiger vegetabilischer Indicatoren*. Vff. untersuchen das Umschlags- p_H von aus span. Blumen gewonnenen alkoh. Extrakten. Es ergeben sich mit $1/_{100}$ -n. H_2SO_4 - u. $1/_{100}$ -n. Na_2CO_3 -Lsg. folgende Umschlagspunkte: bei Extrakt aus *Iris germanica* (violette Lsg., sauer rot, alkal. grün) 7,16—8,28; *Geum urbanum* (orange Lsg., sauer rot, alkal. grün) 6,45 bis 7,63; rote *Papaver-somniferum*-Blüten (rosa Lsg., sauer rot, alkal. grün) 5,44—8,40; lila *Papaver-somniferum*-Blüten (gelbe Lsg., sauer gelb, alkal. grün mit Umschlag bei 8,79); Gemisch der beiden letzten Lsgg. (fast farblose Lsg., sauer rot, alkal. grün)

7,43—8,42. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. 587—94. Juli/Aug. 1929 Madrid.)

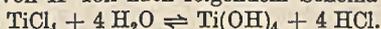
R. K. MÜLLER.

J. v. Ledebur, *Mikrorespirationsapparat zur gleichzeitigen Bestimmung von O₂ und CO₂*. Beschreibung eines Mikrorespirationsapp., in dem gleichzeitig O₂ u. CO₂ mit einer Genauigkeit von 0,5—1 cmm bestimmt wurden. O₂ wurde volumetr., CO₂ durch Leitfähigkeitsbest. von Baryt bestimmt. Es wird eine Leitfähigkeits-Konz.-Kurve gegeben für Baryt, um daraus CO₂ zu berechnen. (Mikrochemie. Pregel-Festschrift 1929. 253—65. [Wien u. Leipzig, Emil Haim & Co.] Breslau, Physiol. Inst.)

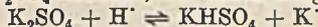
F. MÜLLER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Ludwig Moser, *Einiges über die Erweiterung der Methodik der Gewichtsanalyse*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der Methoden, die im Laufe der letzten 10 Jahre von ihm u. seinen Schülern zur Best. u. Trennung von seltenen Elementen ausgearbeitet wurden (vgl. MOSER u. BRUKL. C. 1929. I. 3015). Die neuen Methoden können auch zur gravimetr. Best. anderer Metalle herangezogen werden, sie verdanken ihre Entstehung vielfach einfachen chem.-physikal. Erwägungen u. lassen sich ihrem Wesen nach in 5 Gruppen einteilen: 1. *Die zeitliche Hydrolyse* (die Bezeichnung stammt von ABEGG her, das Wort zeitlich soll andeuten, daß die Hydrolyse in dem heterogenen System nicht unmeßbar rasch, sondern erst nach u. nach abläuft) kommt im allgemeinen dann zustande, wenn ein Ion der zu hydrolysierenden Verb. wl. ist, wobei dann die Leitfähigkeit der Lsg. mit wachsender Hydrolyse zunimmt. Analyt. gut verwertbar ist die Hydrolyse schwacher Kationen geringer Konz., z. B. Fe (III), Al, Cr (III), Sn (IV), Ti (IV), Zr, Th usw., wobei die Rk. unter Bldg. des Metallhydroxyds oder eines wl. bas. Salzes u. von H⁺-Ion nach folgendem Schema verläuft:



Bei Zusatz von viel H₂O u. bei erhöhter Temp. wird vollständige Fällung erzielt, wenn bei geeignetem pH gearbeitet wird. Bei der Hydrolyse von TiCl₄ hat sich ein Zusatz von K₂SO₄ oder Na₂SO₄ bewährt, der durch Bldg. von Hydrosulfation:



eine partielle Bindung von H⁺ bewirkt. Verringerung der [H⁺] wird auch bewirkt durch die Salze schwacher oder flüchtiger Säuren, wie Essigsäure, Ameisensäure oder salpetrige Säure. Letztere wurde vom Vf. zur Hydrolyse des Be verwendet (vgl. MOSER u. SINGER, C. 1928. I. 727), es gelang so die Trennung des Be von Mn, Zn, Cd u. des Ta vom Fe, Al, Cr u. vom Ti, Zr, Th. Eine weitere Möglichkeit, die zeitliche Hydrolyse unter Erzielung einer definierten Endacidität durchzuführen, liegt in der Verwendung bestimmter Alkalihalogenid-Halogenatlsgg. (vgl. MOSER u. IRÁNYI, C. 1923. IV. 79). Auf diesem Wege ist es möglich, das Ti vom Al u. U u. das Bi vom Pb, Cu u. Cd schon bei einmaliger Fällung quantitativ zu scheiden. 2. *Die Zurückdrängung der Hydrolyse* ist der entgegengesetzte Vorgang wie bei 1. Als Beispiel wird die Dest. des As als AsCl₃ angeführt, wodurch es in ca. 30 Min. von allen Metallen getrennt werden kann (vgl. MOSER u. EHRlich, C. 1922. II. 729): $\text{As}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{As}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+$; Zusatz von H⁺ in Form von konz. HCl u. Verwendung konz. Lsgg. von AsCl₃ sind von Vorteil für die Lage des Gleichgewichtes. 3. *Die Bldg. wl. Metalladsorptionsverb.* ist eine Verwertung der sonst in der Analyse unwillkommenen Adsorption. Gerbsäure besitzt in wss. Lsg. nur sehr geringe elektr. Leitfähigkeit, so daß ihre Hauptmenge als disperse Lsg. mit negativ aufgeladenen Teilchen vorhanden ist. Wird zu solcher Lsg. ein positiv geladenes Metallhydroxydsol gebracht, so kommt es unter rascher Abnahme des Dispersitätsgrades zur Bldg. der wl. Metallhydroxydtanninadsorptionsverb., die sich für die quantitative Best. vieler Metalle vorzüglich eignet. Da aus essigsaurer Lsg. die dreiwertigen Metalle Fe, Al, Cr, die vierwertigen Sn, Ti, Zr, Th, V durch Gerbsäure gefällt werden, so kann man auf diesem Wege das Be u. zum Teil auch das U von ihnen trennen. W fällt sogar aus schwefelsaurer Lsg. mit Gerbsäure aus, doch muß der Überschuß der letzteren durch Antipyrin niedergeschlagen werden, damit die Abscheidung des Metalls quantitativ ist. Neuerdings fand Vf., daß auch Ti u. Mo nach dieser Methode quantitativ bestimmbar sind. 4. *Die Sulfosalicylsäure als Komplexbildner*. Fe (III)-, Al- u. Ti(IV)-Ionen bilden mit Sulfosalicylsäure I. Komplexe verschiedener Beständigkeit, es fällt aus der ammoniakal. Lsg. mit H₂S nur FeS, Ti (IV) liefert erst beim Kochen dieser Lsg. dichtes TiO₂·aq, während sich das komplexe Al-Salz überhaupt nicht verändert. Auch Mn bildet ein Komplexion, das durch Phosphation in Ggw. von NH₄Cl quantitativ als MnNH₄PO₄·H₂O fällbar ist, man hat so ein Mittel bei Ggw.

von Fe u. Al Mn direkt zu bestimmen. Ähnlich läßt sich Mg direkt als $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ ausfallen (vgl. MOSER u. BRUKL, C. 1925. I. 1424). Über Trennung des Ti vom Cr u. V nach ähnlicher Methode wird noch berichtet werden. 5. *Die therm. Dissoziation der Ammoniumhalogenide*. Durch nur zweimaliges Abrauchen im Tiegeluftbade mit je 1,5—2 g NH_4J oder mit einem Gemisch aus NH_4Br u. NH_4J kann man Perchlorate u. Sulfate in die Alkalijodide überführen, oder aus den Erdalkaliarsenaten das As vollständig entfernen (vgl. MOSER u. MARIAN, C. 1926. II. 799). Auch konnte Vf. neuerdings zeigen, daß die schwierige Trennung von Kiesel- u. Zimmsäure auf diesem Wege gut möglich ist; in ähnlicher Weise läßt sich aus einem Gemisch von Pb u. $BaSO_4$ das Pb vollkommen entfernen. Umgekehrt kann man durch ein Gemisch aus 3 Teilen NH_4Cl u. 1 Teil $(NH_4)_2SO_4$ eine Reihe von durch H_2SO_4 zersetzbaren Salzen als Sulfate bestimmen (vgl. MOSER u. MAXYMOWICZ, C. 1927. I. 1987). Sehr gut verwendbar ist die Abrauchmethodik für die Trennung der Alkalimetalle, die bekanntlich dann immer als Chloride vorliegen müssen; hat man die Summe der Sulfate gewogen, so ist die Überführung in die Chloride auf diesem Wege sehr einfach. (Monatsh. Chem. 53/54. 39—47. Okt. 1929. Wien, Techn. Hochschule.) WRESCHNER.

William E. Caldwell und Francis C. Krauskopf, *Reduktionsreaktionen mit Calciumhydrid*. 1. *Schnellbestimmung von Schwefel in unlöslichen Sulfaten*. Sulfate von Alkalien u. Erdalkalien lassen sich durch einen Aufschluß mit CaH_2 quantitativ in Sulfide überführen, die dann in üblicher Weise jodometrisch bestimmt werden können. Zum Aufschluß wurden 0,25 g mit 7 g CaH_2 im Eisentiegel gemischt, mit einer CaH_2 -Schicht versehen u. bei bedecktem Tiegel 10—15 Min. bei voller Flamme des Meker-brenners erhitzt. Beim Aufschluß entsteht aus den Alkalisulfaten als Nebenr. etwas Metall. Das Zersetzen mit W. u. das Ansäuern (konz. HCl von der Seite zufließen lassen, nicht rühren!) muß sehr vorsichtig geschehen. — Schwermetallsulfate, die schwerl. Sulfide bzw. von HCl angreifbares Metall ergeben, lassen sich so nicht bestimmen. — Hauptvorteil der Methode ist die Schnelligkeit; hindernd ist der hohe Preis des CaH_2 . Mit dem billigeren CaC_2 verlief die Red. nicht quantitativ. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2936—42. Okt. 1929. Madison [Wisconsin], Univ.) KLEMM.

G. Spacu und J. Dick, *Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung des Mangans*. Das komplexe Mn-Pyridinrhodanid ist in k. u. w. W., das Pyridin u. SCN⁻ enthält, sowie in verd. A. u. Ä. unl. 50—100 g der neutralen Mn-Salzlsg. werden in der Kälte mit 1,5 g festem NH_4SCN u. dann mit 4 ccm Pyridin versetzt. Nach lebhaftem Rühren läßt man 2—3 Min. absitzen u. filtriert durch einen Porzellantiegel. Der Nd. wird mit W. u. 15%ig. A., die beide Pyridin u. NH_4SCN enthalten, dann mit pyridinhaltigem absol. A. u. Ä. gewaschen, 15 Min. im Vakuum getrocknet u. gewogen als $[MnPy_4](SCN)_2$. Am besten wird unterhalb 15° gefällt u. gewaschen, da der Nd. bei 20—22° schon leichter l. ist. (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 4. 431—33. Okt. 1929. Klausenburg, Univ., Lab. f. anorgan. u. allg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

G. Spacu und G. Suci, *Eine neue mikrochemische Bestimmungsmethode für Quecksilber*. (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 4. 512—14. Okt. 1929. — C. 1929. II. 3041.) R. K. MÜLLER.

G. Spacu und G. Suci, *Eine neue Makro- und Mikroschnellmethode zur gravimetrischen Bestimmung von Kupfer*. Die Abscheidung von $[HgJ_4]$ $[Cu en_2]$ (vgl. C. 1929. II. 611 u. vorst. Ref.) dient in umgekehrter Anordnung auch zur Best. von Cu. Hierzu wird eine neutrale oder schwach saure Lsg. eines Cu-Salzes (etwa 0,01 g Cu/100 ccm) tropfenweise mit Äthylendiamin in schwachem Überschuß über die Violettfärbung hinaus, sodann mit 1—1,5% festem NH_4SCN u. 2% KJ versetzt. Zu der zum Kochen erhitzten Fl. gibt man eine h. konz. Lsg. von $K[HgJ_4]$ zu u. läßt unter zeitweisem Rühren erkalten. Der Nd. wird auf dem Filtriertiegel mit einer Lsg. von 0,1% $HgCl_2$, 2% KJ u. 1% NH_4SCN , die einige Tropfen Äthylendiamin enthält, gewaschen, dann mit wenig A. u. mit Ä. Die Methode läßt sich auch mikrochem. anwenden. (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 4. 515—20. Okt. 1929. Ztschr. analyt. Chem. 78. 329—34. Klausenburg, Univ., Lab. f. anorgan. u. analyt. Chemie.) R. K. MÜLLER.

I. M. Korenman, *Mikrochemische Reaktionen der Salze einiger Schwermetalle*. Die Rk. auf Cadmium nach MEURICE (C. 1926. II. 278) eignet sich zur mikrochem. Anwendung. Auch die Salze von Quecksilber, Wismut u. Antimon geben mit dem Reagens (Brcin- H_2SO_4 + KBr) charakterist. kristallisierende Ndd., nicht aber Cu u. Sn. As^{III} , As^V u. Zn können nur in konz. Lsg. oder bei Anwendung der festen Salze nachgewiesen werden. Die Ndd. von Cd-, Hg-, Bi- u. Sb-Salzen werden beschrieben

u. abgebildet. Erdalkalien, Ätzalkalien, HNO_2 , größere Mengen HNO_3 stören die Rk. (Pharmaz. Zentralhalle 70. 693—95. 31/10. 1929. Odessa, Forschungskathedr. pharm. Chem.) HERTER.

Edgar T. Wherry, *Mineralbestimmung durch Absorptionsspektren II.* (I. vgl. C. 1929. II. 1948.) Die Absorptionsbanden verschiedener Mineralien werden beschrieben u. die Elemente, welche dieselben hervorrufen, angegeben. (Amer. Mineralogist 14. 323—28. Sept. 1929. Washington, D. C.) ENSZLIN.

Georg Burger, *Über die Alkalienbestimmung in Mineralien mit Hilfe des Interferometers.* Um Alkalienbest. in Mineralien interferometr. durchzuführen, ist es notwendig, die Summe der Alkalien K u. Na als reines Gemisch der Chloride zu erhalten, auch muß das Mg quantitativ abgeschieden werden. Vf. hat mit einem ZEISS-LÖWESCHEN Interferometer zwei Kalifeldspate, einen Natronfeldspat, einen Tiefseeton u. zwei Kainite untersucht u. sehr gute Übereinstimmung der gravimetr. u. interferometr. Werte erhalten. Eine Anzahl anderer Analysen von Mineralien u. Handelsprodd. zeigte, daß Unstimmigkeiten nur dann eintraten, wenn das Salz, das als $\text{KCl} + \text{NaCl}$ angesprochen wurde, nicht rein war, sondern neben Chlorid auch Alkalisalze anderer Säuren (Sulfat usw.) enthielt, oder außer K u. Na andere Alkalien oder Mg in geringen Mengen nachweisbar waren. (Monatsh. Chem. 53/54. 985—88. Okt. 1929. Wien, Univ.) WRESCHNER.

Organische Substanzen.

Shiro Uemura und Yosaburo Kosaka, *Ein neues Verfahren der Bestimmung von Benzol und Toluol aus ihrem Gemisch.* Das Verf. beruht auf fraktionierter Dest. in einem besonderen App. u. Festlegung der Dest.-Kurven. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 279B. Okt. 1929. Tokio, Univ.) LINDENBAUM.

Otto Hühlig, *Nachweis von n-Propylalkohol in technischem Allylalkohol.* Als Begleiter von techn. Allylalkohol konnte durch Bromierung desselben in Ätherlsg. u. fraktionierte Dest. n-Propylalkohol nachgewiesen werden (Propylbenzozat, Kp. 229°, Kp., 98—100°; Phenylurethan, F. 50—51°; α -Naphthylurethan, F. 79—80°). (Ber. Schimmel 1929. Jubil.-Ausg. 163—65. 1/9.) ELLMER.

Lewis H. Chernoff, *Monobromguajacolcarbonat. Bestimmung von Guajacolcarbonat.* Guajacolcarbonat wird in methylalkoh. Lsg. durch Br in Bromguajacolcarbonat ($\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{Br} \cdot \text{O})_2 \cdot \text{CO}$) übergeführt. Krystalle aus A., F. 178°. L. in Chlf., Ä., Bzl., h. A., unl. in W. u. PAe. Die Rk. läßt sich zur Best. von Guajacolcarbonat verwenden. Das zu untersuchende Präparat (0,1—0,5 g) wird mit 10 ccm Chlf. extrahiert, der Extrakt eingedampft, der Rückstand in 10—20 ccm Methanol gel., mit 1 ccm Br versetzt u. nach 10 Min. mit dem gleichen Vol. W. verd., nach weiteren 10 Min. wird in einen GOOCH-Tiegel filtriert, mit 50%ig. Methanol gewaschen, 1 Stde. bei 100° getrocknet u. gewogen; das Gewicht der Bromverb. $\times 0,6343$ gibt das Guajacolcarbonat. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 3072—74. Okt. Denver, Colorado.) OSTERTAG.

Giovanni Romeo, *Eine neue volumetrische Methode zur Bestimmung der Citronensäure im Calciumcitrat.* Vf. schlägt vor, eine gewogene Menge Ca-Citrat in K-Citrat zu verwandeln, die Citronensäure mit titrierter AgNO_3 -Lsg. als Trisilbercitrat zu fällen in Ggw. von A. u. den Überschub an AgNO_3 mit Ammoniumrhodanid zurückzutitrieren. Störend wirken in der neuen Methode Oxalsäure, Weinsäure, Chloride u. Phosphate, dagegen hat die Ggw. von CaSO_4 u. Pektinstoffen keinen Einfluß auf die Analysenergebnisse. Eine genaue Ausführungsvorschrift wird gegeben. Die Methode hat mit chem. reinem, sowie mit handelsüblichem Ca-Citrat sehr genaue Resultate ergeben. In Ggw. beträchtlicher Mengen von Chloriden muß eine besondere, vom Vf. angegebene Methode befolgt werden. Die Modifikation zur Ausführung der neuen Methode in Ggw. anderer Verunreinigungen oder Verfälschungen behält Vf. sich zur Veröffentlichung vor. (Riv. Ital. Essenze Profumi II. XXIII—XXVI. 15/7. 1929. Messina.) WEISS.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Earl J. King, *Bestimmung von Kieselsäure in Geweben.* Das Gewebe wird bei 105° getrocknet u. pulverisiert. In einem Pt-Tiegel wird auf nassem Wege die Asche bestimmt. 0,2—1 g Gewebe werden mit 0,3 ccm HNO_3 , 2 ccm NH_4NO_3 u. 1 ccm Borsäure behandelt. Das Gemisch wird erst bis zur Lsg. erhitzt u. dann zur Trockne verdampft. Darauf wird der Tiegel zur Rotglut erhitzt. Bei Lungengewebe genügt meist eine einmalige Behandlung, bei Leber- u. Nierengewebe ist eine nochmalige Behandlung mit NH_4NO_3 u. HNO_3 erforderlich. Zwecks Lsg. des SiO_2 wird die Asche

mit 3 ccm n. NaOH u. etwas W. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Zusatz eines Tropfens Phenolphthalein wird nun der Tiegelinhalt mit verd. H_2SO_4 bis zur schwach alkal. Rk. versetzt. Das Vol. wird jetzt mit W. auf 25—35 ccm gebracht u. 1 ccm Magnesiummixture (5,5 g $MgCl_2$ u. 7 g NH_4Cl in 100 ccm W.) für je 3 mg P zugesetzt. Nach Zugabe von 2 ccm NH_3 wird in ein graduiertes Pyrex-Reagenzglas filtriert u. nachgewaschen. Nach Neutralisation werden 2 ccm NH_4 -Molybdatlsg. (10%/ig.) u. 4 Tropfen H_2SO_4 zugesetzt u. mit W. auf 50 ccm verdünnt. Die Farbe dieser Lsg. wird gegen eine Pikrinsäurelsg. verglichen (102,4 mg im Vakuum getrocknete Pikrinsäure in 100 ccm W., dann 1:100 mit W. verdünnt; 50 ccm dieser Lsg. entsprechen in der Farbe einer Lösung, die in 50 ccm 1 mg SiO_2 + 2 ccm NH_4 -Molybdat + 4 Tropfen H_2SO_4 enthält). (Journ. biol. Chemistry 80. 25—31. 1928. Toronto, Mediz. Inst. Univ.)

SCHÖNFELD.

S. L. Leiboff und **I. S. Witchell**, *Die Verwendung von Natriumcitrat als gerinnungshemmendes Mittel bei der chemischen Blutuntersuchung*. Für die Best. des *Nicht-Eiweiß-N* des Harnstoff-N, des Kreatinins u. des Traubenzuckers im Blut stört der Zusatz von Na-Citrat nicht (80 Tropfen in 25%ig. Lsg. auf 100 ccm Blut). Das Bluteiweiß wird durch wolframsaures Na u. H_2SO_4 vollkommen ausgefällt. — Für die Harnsäurebest. nach der FOLINSchen Methode eignet sich die Benutzung von Citrat mehr als die von Oxalat. (Journ. Lab. clin. Med. 14. 1094—06. 3/9. 1929. New York, Lebanon Hosp. Biochem. Lab.)

F. MÜLLER.

W. Radsma und **Pirngadi**, *Über die Bangschen Methoden zur Bestimmung des Gehaltes an Stoffen fettiger Art im Blut*. Vff. sind der Ansicht, daß die ungünstige Beurteilung der Fettbest.-Methoden nach BANG nicht berechtigt ist. Die Methodik erfordert aber viel Übung. Der Extrakt mit PAe. aus Blut enthält ausschließlich freies Cholesterin. Der sekundäre Extrakt mit A. enthält fast nur Cholesterinester u. Spuren von freiem Cholesterin. — Es werden viel Einzelheiten, so Prüfungen der Reinheit der verwendeten Reagenzien, angegeben. — Die Fällung mit *Diglonin* gelingt nur, wenn man genügend *Diglonin* verwendet, was durch colorimetr. Prüfung des Filtrats festgestellt werden muß, u. am besten, wenn man nach der Fällung das Filtrat eindampft u. nochmals mit PAe. extrahiert. (Arch. Néerland. Physiol. Homme Animaux 14. 345—58. 23/9. 1929. Weltevreden (N.-J.), Ärtzl. Hochschule. Abtlg. f. physiol. Chem.)

F. MÜLLER.

Pirngadi, *Über den Gehalt des Blutes an Fettstoffen bei Europäern und Indonesern in den Tropen*. (Vgl. vorst. Ref.) Es fanden sich keine charakterist. Unterschiede zwischen den drei untersuchten Bevölkerungsgruppen. Die mit A. extrahierbaren Fettstoffe des Blutes waren bei der Gruppe der Angestellten in geringerer Menge vorhanden als bei Europäern u. Studenten. Sonst sind die Abweichungen äußerst gering. (Arch. Néerland. Physiol. Homme Animaux 14. 359—70. Weltevreden [N.-J.], Ärtzl. Hochschule. Abtlg. f. physiol. Chem. u. Histol.)

F. MÜLLER.

W. Radsma, *Der Gehalt des Blutes an Cholesterin bei den Einwohnern der Tropen*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wurden die Methoden von BLOOR u. von WINDAUS benutzt. Die erste gibt für das Cholesterin des Bluteserums höhere Zahlen als die zweite. — Mit der BLOORschen Methode wurde gefunden bei 16 Europäern im Bluteserum im Mittel 191, Maximum 300, Minimum 143 mg-%, bei 35 eingeborenen Angestellten u. Kulis wurden gefunden im Mittel 163, Maximum 240, Minimum 114 mg-%. — Um diese Zahlen mit der *Diglonin*methode zu vergleichen, muß man die Werte durch 1,4 dividieren. (Arch. Néerland. Physiol. Homme Animaux 14. 371—85. 1929.) F. MÜ.

E. D. Schött, *Einige Worte über Titrierung bei Blutgruppenuntersuchungen*. Es wird eine Methodik der Blutgruppenagglutinationsbest. beschrieben, bei der gleichzeitig Testsera in verschiedenen Verdünnungen benutzt wurden. Diese Titrierung ist dem Vf. eine der besten Kontrollen. Erhält man einen hohen Titer nur für den Rezeptor und das Agglutinin, das bei der fraglichen Blutgruppe vorhanden sein muß u. sieht man auch sonst bei mkr. Unters. mit hochwertigen Testseris u. Testblutkörperchen keinerlei Agglutination, so ist die Blutgruppe gesichert. (Acta med. Scandinavica 71. 115—46. 12/6. 1929.)

F. MÜLLER.

Theodore E. Friedemann und **Arthur I. Kendall**, *Die Milchsäure-Bestimmung*. (Vgl. C. 1928. II. 797.) Bei der Best. der Milchsäure im Blut u. Geweben stören Eiweißkörper u. Kohlehydrate, da sie bei der Oxydation Bisulfit binden. Die Eiweißkörper entfernt man durch Wolframsäure oder Trichloressigsäure, die Kohlehydrate durch $CuSO_4$ mit $Ca(OH)_2$. Dies geht aber nicht immer glatt in bakteriell. Kulturen, oder im Harn, in denen nichteiweißartige Substanzen die Best. stören. Es wird daher eine

Modifikation des Verf. von FRIEDEMANN, COTONIO u. SHAFFER angegeben u. der App. wie dort verwandt. — Die Lsg. wird gegen Neutralrot neutralisiert, dann 1,5 bis 8 cem H_3PO_4 (2-fach molar) u. 10 cem einer 10⁰/₁₀ig. Lsg. von $MnSO_4$ u. eine Spur Talkum zugesetzt, darauf meist auf 50 cem verd. Der App. wird geschlossen u. 0,01-n. $KMnO_4$ oder kolloidale MnO_2 tropfenweise zugesetzt. Wenn die Lsg. vollkommen entfärbt ist u. man 10 Min. lang auf diese Weise oxydiert hat, wird im ganzen 20 Min. Luft durchgeleitet. Dann wird mit 0,1-n. J-Lsg. ausgewaschen u. titriert. Das gebundene Bisulfit wird durch Zusatz von 5—10 cem gesätt. Sodalsg. in Freiheit gesetzt u. mit 0,01-n. J-Lsg. weiter titriert. (Journ. biol. Chemistry 82. 23—43. April 1929. Chicago Northwestern Univ. Med. School, Dept. of Res. Bacteriol.) F. MÜLLER.

S. L. Leiboff und **Bernard S. Kahn**, *Eine schnelle und genaue Methode zur Bestimmung des Harnstoffs im Blut*. Das FOLIN-WU-sche Filtrat wird im Ölbad bei 150° unter Zusatz von H_2SO_4 , 10 Min. lang unter Druck erhitzt, dabei verwandelt sich Harnstoff quantitativ in Ammoniaksalz u. kann colorimetr. mit NESSLER-Lsg. bestimmt werden. (Journ. biol. Chemistry 83. 347—52. Aug. 1929. New York, Lebanon Hosp., Biochem. Lab.) F. MÜLLER.

Sz. Donhoffer und **M. Mittag-Donhoffer**, *Über die Rolle reduzierender Kolloide bei der Blutzuckerbestimmung*. Die Blutzuckerbest. nach BANG u. HAGEDORN-JENSEN ergibt im Serum, Plasma u. Hühnereiweiß keine miteinander übereinstimmenden Werte. Vff. führen diese Differenz auf Fällungsunterschiede zurück u. versuchen, sie durch Verdünnung des Fällungsmittels einerseits, durch Säure- u. Hitzewrkg. andererseits zu beeinflussen. Es wird für Plasma, Serum u. Hühnereiweiß verglichen der Red.-Wert 1. nach HAGEDORN-JENSEN, 2. nach BANG, 3. nach BANG mit durch dest. W. verd. Salzlsg., 4. hydrolysiert nach BANG-CONDORELLI, 5. ebenso mit verd. Salzlsg. Häufig, aber nicht immer, ist bei Verwendung verd. Salzlsg. der Red.-Wert höher als bei konz. Die Red.-Werte der hydrolysierten Proben sind stets niedriger als die der nicht hydrolysierten nach BANG, jedoch meistens etwas höher als die HAGEDORN-JENSEN-Werte; manchmal stimmen sie mit letzteren auch überein. Vff. schließen, daß die Differenz BANG — HAGEDORN-JENSEN in zwei Teile zu teilen ist: Den ersten Teil (BANG — BANG hydrolysiert) verursachen gröber disperse Kolloide, die während der Hydrolyse ausfallen, den anderen Teil (der manchmal 0 ist) feiner disperse Kolloide, die auch dabei gel. bleiben. Die red. Kolloide sind nicht vergärb; wird Plasma bei 37° eingetrocknet u. der Rückstand im ursprünglichen Vol. physiolog. NaCl-Lsg. gel., so sind sie — selbst nach einigen Wochen — in nahezu unveränderter Menge nachweisbar. Die HAGEDORN-JENSEN-Methode ist zuverlässiger als die BANGsche; ihre Resultate können mit geringen Fehlern auf vergärbaren Zucker bezogen werden. (Biochem. Ztschr. 213. 195—201. 23/9. 1929. Pécs, Elisabeth-Univ.) KRÜGER.

Henryk Szancer, *Trinitrophenol als Zuckerreagens*. Die Red. von Pikrinsäure in alkal. Lsg. zu roter Pikraminsäure durch Zucker tritt auch in der Kälte ein, u. zwar bei Fructose in etwa $\frac{1}{2}$, Glucose u. Lactose in etwa 1 Stde. Zum Nachweis von Zucker in Harn kann die Rk. nicht verwandt werden, da auch Kreatinin in der Kälte die Rk. gibt. (Pharmaz. Zentralhalle 70. 665—66. 17/10. 1929. Przemysl, Apotheke GUSTAW SZANCER.) HERTER.

H. K. Barrenscheen und **Margarete Frey**, *Zum Nachweis kleinster Wismutmengen im Harn*. 100 cem Harn mit drei Tropfen 3⁰/₁₀ig. Lsg. von Bleiacetat u. mit NH_3 bis zu stark alkal. Rk. versetzen. Zentrifugieren des Phosphatnd., abgießen. L. in wenig konz. HNO_3 u. Veraschen in Quarzschale. Lösung der weißen Asche in konz. HCl. Nachweis der evtl. vorhandenen Spuren Bi durch Red. alkal. Lsg. von Stannochlorid. Bei größeren Bi-Mengen hat Phosphatnd. sofort tiefschwarze Färbung. Grenze des Nachweises $\frac{1}{10000000}$ g Bi in 100 cem Harn. — Die Rk. ist absolut spezifisch. As u. Sb stören nicht. (Mikrochemie, Pregl-Festschrift 1929. 1—5. Wien, Inst. f. angew. Med. Chem. [Wien u. Leipzig, EMIL HAIM & Co.]) F. MÜLLER.

A. Krogh und **A. M. Hemmingsen**, *Die Eichung von Insulin an Kaninchen und Mäusen*. Bei Kaninchen wurde die Veränderung des Blutzuckers als Maßstab genommen. Das Insulin enthielt etwa 2,5 Einheiten pro cem, es wurden 0,2 cem pro kg Körpergewicht gegeben u. immer 5 Tiere für einen Vergleich benutzt. Nach einer Pause von 2 bis 3 Tagen wurde die Prüfung in beiden zu vergleichenden Proben in umgekehrter Weise wiederholt. — Bei Mäusen wurde das Auftreten von Krämpfen nach Injektion von $\frac{1}{4}$ cem benutzt. Die Temp. muß dabei genau 30° sein. Die Eichung wurde in Serien von je 160 Tieren ausgeführt. Die Tiere können durch Traubenzucker-

injektion meist wieder hergestellt werden u. drei Tage später mehrere Monate hintereinander benutzt werden. Der mittlere Fehler dieser Mäuse war pro Einzelbest. 12% u. im Durchschnitt $\pm 3,5\%$. Ein Vergleich beider Methoden ergab, daß sie untereinander durchaus übereinstimmen u. daß bei den Mäuseverss. etwa vorhandene Verunreinigungen nicht stören. (Kong. Danske Vidensk. Selskabs, biol. Medd. 7. Nr. 6. 3—13. 1928. Kopenhagen, Physiol. Inst.) F. MÜLLER.

Max de Crinis, *Eine Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes kleiner Organstücke*. An einer Torsionswaage wird eine Ag-Nadel angebracht, deren Gewicht trocken u. eingetaucht in W. festgestellt ist. Von dem zu untersuchenden Stück Gehirn wird das Gewicht zuerst in Luft, das zweite Mal nach Eintauchen in W. bestimmt. Das spezif. Gewicht ist dann gleich dem Gewicht des Stückes in Luft, dividiert durch den Auftrieb. (Mikrochemie, Pregl-Festschrift 1929. 25—26. [Wien u. Leipzig EMIL HAIM & Co.]) F. MÜLLER.

Walther Schmidt, *Der Wert von Bilirubin- und Diastasebestimmungen bei Schwangeren, Kreißenden und Wöchnerinnen*. (Ztbl. Gynäkol. 1928. 2434—39. Hannover, Hebammenlehranstalt. Krankenh. I. Sep.) FRANK.

Julius Jarcho, *Die Wassermannreaktion der menschlichen Milch. Ein Vergleich der Proben in Blut und Milch in 107 Fällen*. In 95% der Fälle stimmte die Wa.Rk. bei menschlichem Blut u. Milch qualitativ überein, in 89% auch quantitativ. Nur dreimal war die Milch positiv u. das Blut negativ u. zweimal umgekehrt. — Bei syphilit. Frauen blieb die Wa.Rk. positiv bis zum 16. Tage, dann nahm die Stärke der Rk. ab u. verschwand. Falsche positive Rk. kann man vermeiden, wenn man die Milch inaktiviert u. in kleinen Dosen arbeitet. — Im Kolostrum kommt ein Reagin vor, das dem des Blutserums sehr ähnlich ist. Am besten sollte man die Milch zwischen 6 u. 9 Tagen nach der Geburt untersuchen. (Journ. Lab. clin. Med. 14. 1097—1103. 3/9. New York, Lydenham Hosp., Beth David Hosp., Hastings Hillside Hosp.) F. MÜLLER.

A. I. Portnow, *Die Extraktion von Strychnin bei gerichtlich-chemischen Ermittlungen*. Bei der Extraktion von Strychnin nach STAS-OTTO geht dieses teilweise schon aus saurer Lsg. in den Ä.- bzw. Chlf.-Extrakt, wenn die Lsg. nicht mindestens 2,5% freie Weinsäure enthält. Ä. u. Chlf. sollen frei von A. sein. (Pharmaz. Zentralhalle 70. 661—63. 17/10. 1929. Odessa, Forschungskathedr. f. pharm. Chem.) HERTER.

George W. Collins und **Aranka Stasiak**, *Vergleichende chemische Untersuchung verschiedener Handelsmarken von Acriflavinhydrochlorid (Acriflavin) und Acriflavinbase (neutrales Acriflavin)*. Unters. von Acriflavin, von **Aranka Stasiak**. Vf. untersuchte verschiedene Muster Acriflavin von The ABBOTT Laboratories, Chicago; BOOTS Pure Drug Co., Ltd., Nottingham; (HEYL) National Aniline and Chemical Co., Inc., New York u. Les Etablissements Poulenc Frères, Paris, deren Farbe u. Geruch bedeutend differierte. Asche, 0,02 (Boots) — 0,96% (Abbott); W.-Unl.: 0,02 (Poulenc) — 0,37% (Abbott); W.: 12,5 (Poulenc) — 18,4 (Abbott); Cl: 21,43 (National Aniline) — 24,35% (Abbott), N: 12,61 (Boots) — 13,97% (Abbott). HCl: 11,19 (National Aniline) — 13,31% (Poulenc). Auch die Prodd. der National Aniline waren, entgegen der Deklaration als Dihydrochloride, nur Monochlorhydrate, wie durch elektrometr. Titration bewiesen wurde. Letztere eignet sich auch zur Reinheitsbest. der Prodd. Die Verss. von **George W. Collins** ergaben, daß kein Krystallwasser, sondern nur W. in wechselnden Mengen darin enthalten ist. 1 Cl-Atom wurde bei 100° entfernt. Für die Unters. mußte daher im partiellen Vakuum über H₂SO₄ getrocknet werden. Derart getrocknete Prodd. gaben bei der elektrometr. Titration nur einen scharfen Anstieg der Kurve. Vf. gibt weiterhin einen Vorschlag für Identitätsrkk. in Prüfungen. An Stelle von Acriflavin nennt er das Prod. Acriflavinhydrochlorid. — Die *Cl-Bestst.* wurden in Anlehnung an die Best. des As nach LEHMANN (Apoth.-Ztg. 27 [1912]. 545) angestellt; ca. 0,25 g Substanz im 250 ccm ERLIENMEYER in 10 ccm dest. W. lösen; 1 g AgNO₃ (gel. in 10 ccm dest. W.), 10 ccm H₂SO₄ u. 2 g fein gepulvertes KMnO₄ in kleinen Portionen unter Schütteln zugeben, 30 Min. auf W.-Bad erhitzen, mit H₂O₂ entfärben (erhitzen), AgCl im Goochtiegel sammeln, mit HNO₃, H₂O, A., Ä. waschen (vgl. auch SALKIN, C. 1927. I. 2459). — 9 Muster der Acriflavinbase (sogenanntes neutrales Acriflavin) waren ebenfalls sehr verschieden im Aussehen. Sie waren deklariert als Diaminomethylacridiniumchlorid (Abbott), 3,6-Diamino-N-methylacridinium- bzw. 3,6-Diamino-10-methylacridiniumchlorid (National Aniline), Gonacrine-chloromethylate der Diaminoacridine (Poulenc). Alle waren geruchlos. W.-Unl. 0,04 (Poulenc) — 0,21% (National Aniline), Trockenverlust bei 100°:

5,66 (Poulenc) — 10,17% (Abbott), H₂SO₄-Asche 3,37 (National Aniline) — 11,28% (Boots), Cl 15,02 (Poulenc) — 18,88% (Boots), N 14,68 (Boots) — 15,82% (National Aniline). p_H wss. 0,5%ig. Lsgg. 2,8—4,8. Krystallograph. Unters. von J. Walcott (Northwestern Univ.) ergab, daß Acriflavinbase aus einem biaxialen kristallisierten u. einem amorphen in fester Lsg. oder Suspension befindlichen Anteil besteht. Die Farbe scheint von der Feinheit des Pulvers u. der An- oder Abwesenheit einer durch Tierkohle entfernbaren Verunreinigung abzuhängen. Keins der Prodd. entsprach den Anforderungen der „New and Nonofficial Remedies“ 1926. Vff. formuliert hierfür neue Vorschläge. (W.-Unl. < 0,5%; H₂SO₄-Asche, auf NaCl berechnet < 3,5%, N 15,5—16,3%, Cl: (N × 0,844) + 3%, p_H = 3—7). (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 18. 659—69. Juli 1929. Chicago, Americ.-Med. Assoc. Chem. Labor.)

HARMS.

J. A. C. v. Pinxteren, *Untersuchungen über die Analyse von Chinarinde und über das daraus bereitete flüssige Extrakt*. Das Doppeltrarat von 1 Mol. Chinin u. 2 Moll. Cinchonidin verliert bei 110° alles Krystallwasser. Bei der Best. dieser Alkaloide durch Polarisation des Tartratgemisches nach COMMELIN muß man deshalb die Drehung des wasserfreien Chinintartrats ($[\alpha]_D = -225,75^\circ$) zugrundelegen, nicht die des Tartrats + 1 H₂O. — Eingehend untersucht wird die Rolle der Salzsäure bei der Darst. von *Extractum Chinae liquidum* der Holländischen Pharmakopöe. Einfache Beziehungen zwischen Säuregrad, Alkaloidausbeute u. p_H bestehen nicht, was auf die stark puffernde Wrkg. von Rindenbestandteilen zurückgeführt wird. Aufspaltung der Chinatannate findet erst nach Entfernung der Puffersubstanzen statt. Mit 70% der vorgeschriebenen HCl läßt sich ein hochwertiges, den Ansprüchen der Pharmakopöe entsprechendes Extrakt bereiten. (Pharmac. Weekbl. 66. 929—61. 19/10. 1929. Rotterdam.)

HERTER.

W. F. Hillebrand and G. E. F. Lundell, *Applied inorganic analysis*. New York: Wiley, London: Chapman & Hall 1929. (930 S.) 8°. 42 s. 6 d. net.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

H. G. Anderson, *Schnellanzeigende kontinuierlich ablesbare Vakuum- und Druckmanometer*. Es werden zwei Heizdrahtmanometer beschrieben, bei denen die Änderung des Widerstandes von Pt-Band mit dem Gasdruck über eine WHEATSTONEsche Brücke gemessen wird. Bei dem einen Modell, das besonders für einen Meßbereich von 0,25 mm bis 0,25 μ geeignet ist, wird nur ein Pt-Band, bei dem zweiten werden 2 parallelgeschaltete Pt-Bänder in einer Birne aus starkem Hartglas verwendet, es ist besonders empfindlich in dem Gebiet von 20—1 mm, jedoch halten beide Manometer Drucke von 1 at bis annähernd 0 aus. Wenn der Nullpunkt für einen bestimmten Meßbereich festgelegt ist, dauert die Einstellung des Galvanometers nur wenige Sekunden u. kann dann ohne weitere Handhabung kontinuierlich abgelesen werden. Die Montierung, Eichung (für jedes Gas gesondert wegen der Unterschiede in der Wärmeleitfähigkeit) u. Anwendungsmöglichkeiten der Manometer werden besprochen. (Ind. engin. Chem. 21. 795—97. Aug. 1929. Bloomfield [N. J.], WESTINGHOUSE Lamp Co.) R. K. MÜ.

Peploid Corp., New York, übert. von: Arthur Z. Pedersen, New Jersey, *Poröses, säurebeständiges Material*. Ein peptisiertes Kolloid eines in organ. Lösungsm. l. Stoffes, z. B. von Kautschuk, natürlichen oder synthet. Harzen, Celluloid, werden mit einem peptisierten Kolloid eines wasserl. Stoffes, z. B. Casein, Natrium- oder Kaliumsilicat, gemischt u. zusammengefällt. Nach Auswaschen des organ. Lösungsm. u. nach Entfernen des in W. l. Stoffes wird der Nd. getrocknet u. in bekannter Weise weiter verarbeitet. (A. P. 1 732 140 vom 5/7. 1923, ausg. 15/10. 1929.) HORN.

R. Eberhard, München, *Herstellung von Humuskolloiden*. Humusstoffe wie Torf werden mit neutralen oder schwach alkal. wasserl. organ. N-haltigen Verb. extrahiert, wie Hexamethylentetramin, Harnstoff, Formanilid, Formaldoxim, Acetaldehydammoniak, Piperazin. Die Prodd. sind z. T. kristallin. u. lösen sich in W. kolloidal. Sie können mit wasserl. anorgan. oder organ. Stoffen vereinigt werden, z. B. Brenzcatechin, Hydrochinon, Resorcin, Pyrogallol, Hefe, Leim, Tannin; ferner AgNO₃, H₃AsO₄, HgCl₂, Na-Citrat, Harnstoffderiv. Auch Verb., die in Schmelzen der Extraktionsmm. l. sind,

lassen sich verwenden, wie *Chlorophyll, Anilin, Jod, SiO₂, CaF, Al(OH)₃, HgS*. Durch Anwendung von S-haltigen Extraktionsmm. wie Na₂S₂O₃, (NH₄)₂S werden S-haltige Kolloide erhalten. Die mit S-freien Extraktionsmm. erhaltenen Lsgg. können auch angesäuert werden. (E. P. 312 233 vom 16/5. 1929, Auszug veröff. 17/7. 1929. Prior. 22/5. 1928.)

ALTPETER.

Julius Thiecke, Minimax Akt. Ges. und Hermann Herzog, Deutschland, Herstellung von Gasen unter Druck. In einem drucksicheren geschlossenen Behälter wird ein Gemenge von z. B. 85% NH₄NO₃ u. 15% C zum Abbrennen gebracht. Das entstandene Druckgas findet verschiedene Anwendung: zur Betätigung von Luftdruckbremsen, von Ejektoren, zum Anlassen von Gasmotoren, zum Betrieb von Preßlufthämern, von Zerstäubungsapp. für Farben, Feuerlöschmittel, zur Druckerzeugung bei hydraul. Hebezeugen oder Pressen. (F. P. 667 368 vom 17/4. 1928, ausg. 16/10. 1929.)

Chemische Werke „Lothringen“ G. m. b. H., Gerthe, Westf. (Erfinder: Fritz Rottmann und Fritz Brohmeyer, Bövinghausen), Verfahren zum Kühlen von heißen Gasen oder Dämpfen mittels eines doppelwandigen Turmes, dad. gek., daß die Gase oder Dämpfe vor ihrem Eintritt in das Turminnere durch die Doppelwandungen des Turmes hindurchgeführt werden. — Es werden starke Temperaturschwankungen im Mantel der Kühltürme, die durch das Eintreten der h., plötzlich abgekühlten Gase oder durch Versagen der Berieselungseinrichtungen entstehen u. leicht zu Undichtigkeiten u. Betriebsverlusten führen können, dadurch vermieden, daß die h., trockenen Gase zunächst durch einen den Kühlturm umgebenden Außenmantel geführt werden. (D. R. P. 478 984 Kl. 12g vom 20/6. 1925, ausg. 10/7. 1929.)

NAUMANN.

Chance & Hunt Ltd., Oldbury bei Birmingham, Vorrichtung zum Abscheiden von Staub und flüchtigen Bestandteilen aus Gasen, dad. gek., daß in einem Kanal eine rotierende Scheibe angeordnet ist, vor der sich eine mit Öffnungen versehene Wand befindet. Die Abscheidung der zu entfernenden Bestandteile findet zwischen dieser Wand u. der rotierenden Scheibe statt. (Holl. P. 20 448 vom 24/2. 1926, ausg. 15/8. 1929. E. Prior. 24/2. 1925.)

HORN.

Witkowitz Bergbau- und Eisenhütten-Gewerkschaft und Georg Raschka,, Witkowitz, Tschechoslowakische Republik, Vorrichtung zur Reinigung von Elektroden bzw. Elektrodengruppen an elektrischen Gasreinigern durch Abklopfen, gek. durch Anordnung eines Wagens, der die Klopfvorr. u. die Antriebsvorr. für den Wagen trägt u. dessen Fahrbewegung jedesmal während des Abklopfens je einer Elektrode unter gleichzeitiger Einschaltung der Klopfhämmer unterbrochen u. nach dem Abklopfen jedesmal unter gleichzeitiger Ausschaltung der Klopfhämmer wieder eingeschaltet wird, bis sämtliche Elektroden behandelt sind, worauf der Wagen zurückläuft. (D. R. P. 467 040 Kl. 12 e vom 8/7. 1927, ausg. 3/8. 1929.)

HORN.

Martin Krause, Berlin, Tränken poröser Körper mit Kohlensäure, 1. dad. gek., daß die porösen Körper in einem Tränkgefäß mit fl. CO₂ unter Überdruck in Berührung gebracht werden, u. daß nach dem Tränken der Druck auf den atmosphär. vermindert wird; 2. dad. gek., daß ein die zu tränkenden Körper aufnehmendes Gefäß einerseits mit der CO₂-Fl.-Leitung, andererseits mit der Atmosphäre in z. B. mittels Ventil absperrbarer Verb. steht. — 4 weitere Ansprüche. Die nach diesem Verf. hergestellten festen Körper dienen für Kühlzwecke. (D. R. P. 485 367 Kl. 12i vom 6/4. 1928, ausg. 31/10. 1929.)

DREWS.

Jean-Jacques Vieillard, Cochinchina, Herstellung von Kohlensäureschnee. Abänderung des Verf. nach F. P. 649 396 durch vorgängige Entspannung u. Abkühlung der verdichteten CO₂. (F. P. 34 911 vom 5/12. 1927, ausg. 22/10. 1929. Zus. zu F. P. 649 396; C. 1929. I. 2093.)

DREWS.

Jean-Jacques Vieillard, Cochinchina, Herstellung von Kohlensäureschnee. Abänderung des Verf. nach F. P. 649 395, indem das verdichtete CO₂ zuvor entspannt u. abgekühlt wird. (F. P. 34 912 vom 5/12. 1927, ausg. 22/10. 1929. Zus. zu F. P. 649 395; C. 1929. I. 2093.)

DREWS.

Gotthold Felsen, Zoppot, und Otto Freudenreich, Danzig, Herstellung eines das Abrutschen verhindernden Konservierungsmittels für Treibriemen. Man erhält 5 kg Konservierungsmittel, wenn man 2,5 kg schweres Maschinenöl mit 2,5 g Kolophonimpulver 1 Std. auf 120° erhitzt u. nach Abkühlen auf 25° etwas Wasserglas zusetzt. (Poln. P. 9544 vom 2/9. 1927, ausg. 14/1. 1929.)

SCHÖNFELD.

Société Alsacienne de Produits Chimiques, Frankreich, Seine, Katalysator und seine Herstellung. Aus der Lsg. eines Cu-Salzes wird mit Alkalien CuO · H₂O gefällt u. seine Suspension in der Mutterlauge allmählich bis unterhalb des Kp. erhitzt,

bis sich $n\text{CuO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ gebildet hat, wobei n eine ganze über 1 liegende Zahl ist. Um weitere Wasserabspaltung zu verhindern, wird ein Stabilisator, z. B. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Na_2SO_4 , zugesetzt. Der Katalysator eignet sich besonders für *Dehydrierungen*. (F. P. 660 450 vom 31/12. 1927, ausg. 11/7. 1929.) NAUMANN.

L'Air Liquide, Société anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des procédés Georges Claude, Frankreich, *Regenerationsverfahren für bestimmte Katalysatoren*. Katalysatoren in Form reduzierter Metalle, die zur Befreiung der Gasgemische von N-Oxyden gedient haben, werden durch Behandlung mit verd. Lsgg. von Alkalien oder NH_3 regeneriert, welche die Alkalien frei oder in Form von Carbonaten oder Sulfhydraten enthalten. (F. P. 657 911 vom 3/12. 1927, ausg. 29/5. 1929.) NAUMANN.

III. Elektrotechnik.

Victor Dorst, Frankreich, *Mittel zur Verhinderung der schädlichen Einwirkungen bei der Bestrahlung von organischen Substanzen*, z. B. der Wärmeinw., Entzündung etc., bestehend aus staubfeinem Silicatpulver vulkan. oder nicht vulkan. Ursprungs vom spez. Gew. 0,5—0,75. Das Pulver wird z. B. in die Flammen gesprüht. Die App.-Teile, welche der Wärme oder einem korrodierenden Einfluß ausgesetzt sind, werden mit einer dünnen Schicht dieses Pulvers überzogen. (F. P. 665 741 vom 5/12. 1928, ausg. 23/9. 1929.) M. F. MÜLLER.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Deutschland, *Elektrolyse von Chlorionen enthaltender Lösungen*. Die Lsgg. werden mit Bleianoden elektrolysiert, welche in gelochten Hülsen aus isolierendem Stoff untergebracht sind. Bei der Elektrolyse größerer Mengen Chlorionen enthaltender Lsgg. braucht nur anfangs unter Verwendung derart geschützter, später kann unter Verwendung ungeschützter Bleianoden gearbeitet werden. (F. P. 666 431 vom 27/12. 1928, ausg. 1/10. 1929. D. Priorr. 28/12. u. 30/12. 1927.) KÜHLING.

Emil Haefely & Cie. A.-G., Basel, Schweiz, *Elektrische Isolierkörper*. Man vermischt ein Kunstharz mit Holzschliff u. härtet in der Wärme unter Druck; das hiernach erhaltliche Kunstholz besitzt ein dichtes Gefüge. (Schwz. P. 128 831 vom 19/7. 1927, ausg. 16/11. 1928.) FRANZ.

Bozel-Maletra, Société Industrielle de Produits chimiques, Frankreich, *Kohlelektroden*. Die Porosität der Elektroden wird durch Imprägnieren z. B. mit Paraffin unter Anwendung von Druck oder Vakuum verringert. (F. P. 667 391 vom 19/4. 1928, ausg. 16/10. 1929.) DREWS.

Allgemeine Elektrizitäts-Ges., Berlin, *Dochtkohle für elektrische Bogenlampen*, gek. durch einen Docht aus einem Gemische von Kohle, Ceroyd u. Boroyd mit dem Carbid eines Metalles hoher Leitfähigkeit, beispielsweise mit Titan- oder Wolframcarbide. — Die Kohle soll gegenüber den bisher aus Ruß u. einem Leuchtsalz hergestellten Kohlen für höhere Leistungen verwendet werden können (bis zu 250 Amp.) u. dabei eine Leuchtkraft erzielen, die die bisher erreichte um das Doppelte übertrifft. Zur weiteren Erhöhung der Leistung kann dem Gemisch noch Cerfluorid beigemischt werden. (D. R. P. 485 082 Kl. 21f vom 7/7. 1926, ausg. 26/10. 1929. A. Prior. 6/7. 1925.) HEINE.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvania, übert. von: **John. H. Ramage**, Bloomfield, New Jersey, V. St. A., *Vergütung von plattierten Drähten*. Die mit einem Überzugsmetall versehenen Drähte werden in einer Atmosphäre aus inerten Gasen, vorzugsweise H_2 , erhitzt. Man kann auch, wenn es sich um Chromüberzüge handelt, den Draht in Chrompulver einpacken u. dann mit inerten Gasen erhitzen. Die Drähte sollen hauptsächlich zu Stromzuführung in elektr. Glühlampen dienen. Der Überzug besitzt hohe Duktilität. (A. P. 1 726 679 vom 18/3. 1925, ausg. 3/9. 1929.) HEINE.

Leopold Gräfenberg, Berlin-Tempelhof, *Verfahren zur Herstellung von Akkumulatorenplatten aus Akkumulatortengittern*, insbesondere solcher aus Pb-Legierungen, Hartbleilegierungen mit maximal 95% Pb, dad. gek., daß die Gitter vor dem Passieren einer besonderen Wärmebehandlung unterworfen werden. — Die bekannte Bleihärtung wird hier auf Akkumulatortengitter aus Hartblei angewendet, um das Metall zäher u. mechan. widerstandsfähiger zu machen. (D. R. P. 485 845 Kl. 21b vom 6/3. 1928, ausg. 5/11. 1929.) HEINE.

Boris Maksorow, Moskau, *Verfahren zur Herstellung von säure- und alkalibeständigen Gussmassen für Akkumulatoren und Trockenelemente* unter Verwendung von asphaltartigen Stoffen, dad. gek., daß Schieferrückstände mit nicht klebkraftvermindernden asphaltähnlichen Stoffen, wie insbesondere asphalt. Naphthaöl, u. mit Füllstoff inerter

Art zusammengeschmolzen werden. — Die bei der Auslösung des Schieferteeres bleibenden Rückstände ergeben das Grundmaterial für eine Gußmasse, die gut an Metall u. Karton haftet, widerstandsfähig ist u. beim Schmelzen keine entzündlichen Gase bildet. (D. R. P. 485 843 Kl. 21b vom 2/11. 1927, ausg. 5/11. 1929.) HEINE.

Le Matériel Téléphonique (Soc. An.), Frankreich, *Herstellung von Kathoden mit elektronenemittierendem Überzug*. Die Kathode wird in das geschmolzene Salz eines Erdalkalimetalls, z. B. BaNO₃, getaucht, abgekühlt u. in oxydierender Atmosphäre erhitzt, um auf dem Metallkern eine Schicht von emittierenden Oxyden zu bilden. (F. P. 666 324 vom 22/2. 1928, ausg. 30/9. 1929.) HEINE.

Paul Schwarzkopf, Berlin-Charlottenburg, und **Deutsche Glühfadenfabrik Rich. Kurtz & Dr.-Ing. Paul Schwarzkopf G. m. b. H.**, Berlin-Halensee, *Glühkathode für reine Elektronenemission in elektr. Entladungsgefäßen*, bestehend aus Mo als Grundstoff u. Ur oder Ur u. dessen Verb. als Zusatzstoff. — Das Ur ist im Mo gel., bzw. als chem. Verb. mit dem Mo vorhanden, so daß die reine Elektronenemission hoch ist. Die Emission steigt weiterhin mit der Temp. an, so daß die Röhren ohne Nachteil überlastet werden können. (D. R. P. 483 577 Kl. 21g vom 17/7. 1924, ausg. 4/10. 1929.) HEINE.

Frederick S. Mc Cullough, Wilkinsburg, Pennsylvania, *Verfahren und Vorrichtung zur Anbringung von Schutzüberzügen auf Kathoden*. Die als Metallmantel auf einem Heizelement angebrachten Kathoden werden zunächst ausgeglüht, um die Luft zu entfernen. Darauf wird die Kathode in eine zähfl., den emittierenden Stoff enthaltende M. getaucht, unter Luftabschluß erhitzt u. in inerter Gasatmosphäre abgekühlt. Der emittierende Stoff wird hierdurch als Überzug eingebrannt, ohne daß Oxydbldg. zwischen Kathode u. Überzug eintreten kann. (A. P. 1 733 082 vom 14/5. 1925, ausg. 22/10. 1929.) HEINE.

Accumulatoren-Fabrik A.-G., Berlin, *Für Gleichrichter und Kondensatoren bestimmter Elektrolyt* mit einem Zusatz bei Zimmertemp. fester u. bei geringer Temp.-Erhöhung sich lösender oder schmelzender Körper, dad. gek., daß er bei Zimmertemp. eine genügende leitfähige, im wesentlichen feste, aus kleinen miteinander verfilzten Salzkristallen u. deren gesätt. Lsg. u. gegebenenfalls anderen Fl. bestehende M. bildet, welche das Gleichrichtergefäß auch zwischen den Elektroden ausfüllt. — Der Elektrolyt besteht z. B. aus 11 H₂SO₄ mit D. 1,28 u. Al₂(SO₄)₃·18 aq. Die Lösungswärme läßt die Betriebstemp. auch bei längerer Belastung in zulässigen Grenzen. Bei Abkühlung wird die M. wieder fest, u. erlaubt Transport des Gefäßes ohne dichten Verschlus (D. R. P. 484 477 Kl. 21g vom 21/12. 1924, ausg. 17/10. 1929.) HEINE.

P. R. Mallory u. Co., Inc., New York, *Trockne Gleichrichterzelle*, dad. gek., daß die negative Elektrode ein Oxyd des Fe, Pb, V u. Mn in deren höchster Wertigkeit u. die positive Elektrode ein Metall der Cr-Gruppe enthält, das mit einem sperrenden Oxydüberzug versehen ist. — Das Metall der Cr-Gruppe kann in eine gesätt. Lsg. von (NH₄)₂BO₄ als Anode getaucht u. bei hoher Spannung formiert werden. Die Zellen sind unempfindlich gegen Überlastung, haben hohen Nutzeffekt u. geringen Widerstand in der Durchlaßrichtung. (D. R. P. 484 478 Kl. 21g vom 10/12. 1925, ausg. 22/10. 1929.) HEINE.

IV. Wasser; Abwasser.

William T. Bailey, *Elektrolytische Zellen bei der Chlorierung zur Zerstörung von Algen*. Die W.-Behandlung mit elektrolyt. Cl bietet für die Zerstörung der Bakterien gegenüber dem fl. Cl keinen Vorteil u. ist überdies noch kostspieliger. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 21. 1388—94. Okt. 1929. Council Bluffs [Ja.], Water Department.) SPLITTGERBER.

John Milton Blocher, *Wasserreinigung durch ultraviolette Strahlen*. Verss. zur W.-Reinigung mit ultravioletten Strahlen mit eingehender Beschreibung der Apparatur, ergänzt durch Abbildungen u. Tabellen. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 21. 1361—72. Okt. 1929. Berea [O.], Baldwin-Wallace Coll.) SPLITTGERBER.

A. C. Janzig und **I. A. Montank**, *Hoher Manganengehalt in Abflüssen aus überbelasteten Filtern*. Die eigentümliche Tatsache, daß in den Sandfiltern ausgeschiedene Manganverb. nachträglich wieder gel. werden, scheint mit der Verwendung von Kupfersulfat in Zusammenhang zu stehen. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 21. 1319—28. Okt. 1929. Minneapolis [Minn.], Columbia Heights Filtr. plant.) SPL.

J. R. Mc Dermet, *Zusammenhang zwischen Wasserentlüftung und Charakter der Wasserversorgung*. Die [H] ist das wichtigste Maß für die Korrosionsfähigkeiten

eines Wassers. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 21. 1339—44. Okt. 1929. Jeanette [Pa.], Elliott Company.) SPLITTGERBER.

George G. Town, Fehler bei der Härtebestimmung nach Clark. Feststellung der auf Eisen- u. Mangansalze zurückzuführenden Ursachen der Ungenauigkeit u. Vorschläge zur Verbesserung der Methode. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 21. 1395 bis 1404. Okt. 1929.) SPLITTGERBER.

Christian Hülsmeier, Düsseldorf, Filtermaterial für Wasserreinigungsanlagen, bestehend aus Seemuschelschalen oder Schneckengehäuse. (D. R. P. 480 278 Kl. 85b vom 15/1. 1926, ausg. 8/11. 1929.) M. F. MÜLLER.

Robert Brede, Deutschland, Reinigen von Wasser aus sumpfigem u. moorigem Gelände, das insbesondere kolloidale Verunreinigungen, sowie Huminsäuren, organ. Fe- u. Mn-Salze enthält, durch Vorbehandlung mit stark verd. Säure, z. B. $\frac{1}{100}$ -n. HCl, bis zu einer [H⁺] 6,8—7,0 unter sehr starkem Rühren etwa 10 Min. lang, worauf eine verd. Lsg. von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ zugesetzt wird u. kräftig weiter gerührt wird. Dabei werden die färbenden u. sonstigen Verunreinigungen ausgefällt, die dann durch ein Filtertuch, das mit gefällttem Al-Hydroxyd bedeckt ist, abfiltriert werden. (F. P. 665 964 vom 17/12. 1928, ausg. 25/9. 1929. D. Prior. 19/12. 1927.) M. F. MÜLLER.

Otto Bühring, Deutschland, Verfahren und Apparatur zur Gewinnung von Kessel-speisewasser, insbesondere für Hochdruckkessel. Das W. wird zunächst durch Zusatz von Na_2CO_3 , NaOH oder KOH einer chem. Vorreinigung unterworfen u. in einer zweiten Phase in Ggw. der überschüssigen Reinigungsmittel auf Druck höher erhitzt, so daß gleichzeitig eine chem. u. therm. Reinigung des W. stattfindet. Das bei dem zweiten Reinigungsprozeß abgezogene schlammhaltige W. wird der nächsten Charge vor dem ersten Gang des Verf. zugesetzt. An Hand einer Zeichnung ist die App. u. der Gang des Verf. näher beschrieben. (F. P. 667 620 vom 31/10. 1928, ausg. 18/10. 1929.) M. F. MÜLLER.

Marcel Marie Georges Malcor, Frankreich (Seine-et-Oise), Trennung von Meerwasser in Süßwasser und Salzlösung. Das Meerwasser wird bis zum Gefrieren abgekühlt u. mit Eisstückchen von weichem W. in Berührung gebracht, wobei sich weitere Eiskörnchen von weichem W. abscheiden, die dann abgetrennt werden, während sich am Boden des Gefäßes Salzsole absetzt, die abgezogen u. aufgearbeitet wird. An Hand einer Zeichnung ist die App. u. der Gang des Verf. näher beschrieben. (F. P. 34 967 vom 21/2. 1928, ausg. 22/10. 1929. Zus. zu F. P. 630 533; C. 1928. I. 1219.) M. F. MÜ.

V. Anorganische Industrie.

Stanley H. Kershaw, Sicherheit bei der Schwefelsäureherstellung nach dem Kontaktverfahren. Unfallquellen beim Kontaktschwefelsäureprozeß u. Gegenmaßnahmen. (Ind. engin. Chem. 21. 762—63. Aug. 1929. Chicago, Nat. Safety Council.) R. K. MÜLLER.

Marcel Lemire, Die Flußsäure und ihre Anwendungen. (Moniteur Produits chim. 12. Nr. 127. 1—5. 15/10. 1929.) R. K. MÜLLER.

A. Sander, Fortschritte der elektrolytischen Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff. (Vgl. C. 1929. I. 2345.) Schlußbericht. (Ztschr. kompr. flüss. Gase 27. 105 bis 107. 1928.) SCHÖNFELD.

Tsutomu Shōji und Ryōjiro Sano, Über die Wärmeentwicklung von Bleichpulver nach der Verpackung. Die Wärme entsteht durch Hydratation oder Krystallisation, die durch ungleichmäßige Zus. des Pulvers verursacht wird. Gut durchgerührte Pulver entwickeln nach dem Verpacken nur geringe Wärme. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 224 B—25 B. Aug. 1929. Labor. Dai-Nihon Jinzo Hiryo Co.) WRESCHNER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Joh. Eckell, Ludwigshafen a. Rh.): Herstellung von aktiven Sauerstoff enthaltenden Verbindungen gemäß D. R. P. 463 794, dad. gek., daß der Elektrolyt während der Elektrolyse an schwerlöslichen Hg-Verbb. gesättigt gehalten wird, indem diese zweckmäßig als Bodenkörper im Elektrolyten zugegen sind. — Unter Anwendung einer Ag-Amalgamkathode wurde eine $1\frac{1}{2}$ ig. H_3PO_4 -Lsg. unter Durchleiten von O_2 elektrolysiert. Nach 8 Tagen hörte die Bldg. von H_2O_2 auf, während bei einem anderen Vers. die Ag-Amalgamkathode unter gleichen Bedingungen, jedoch bei dauernder Ggw. von Mercurphosphat,

noch nach 4 Wochen die gleiche Wrkg. wie zu Beginn der Elektrolyse aufwies. (D. R. P. 485 714 Kl. 12 i vom 8/6. 1928, ausg. 5/11. 1929. Zus. zu D. R. P. 463 794; C. 1928. II. 1250.) DREWS.

Paul Saurel und Aloys Rochat de L'Abbaye, Frankreich, *Herstellung von Ozon*. Die Teile des App. bestehen in der Hauptsache aus metall. Netzen, die zwischen dielektr. mit ihren Rändern wasserdicht vereinigten Platten angeordnet sind. Jedes Teil ist so konstruiert, daß im Bedarfsfalle mehrere derselben schnellstens zu einer Batterie vereinigt werden können. (F. P. 665 322 vom 19/3. 1928, ausg. 17/9. 1929.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Oswin Nitzschke**, Leverkusen, **Erich Noack**, Wiesdorf und **Leo Schlecht**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Wasserstoffsperoxyd durch kathodische Reduktion von Sauerstoff*, 1. dad. gek., daß der zum Betriebe der Elektrolysezelle erforderliche O₂-Strom bzw. das O₂ enthaltende Gas zugleich zum Konz. bzw. Dest. der in der Elektrolysezelle erzeugten H₂O₂-Lsg. verwendet wird. 2. dad. gek., daß Elektrolyse u. Konz. bzw. Dest. in getrennten App. vorgenommen werden. — 3. dad. gek., daß die Temp. im Verdampfungsapp. oder in Teilen des letzteren höher gehalten wird als im Elektrolyseapp., wobei zweckmäßig der O₂ bzw. das O₂-haltige Gas vor Eintritt in das Elektrolysegefäß auf dessen Temp. gebracht wird. — 4. dad. gek., daß die Temp. im Elektrolyse- u. Verdampfungsapp. bzw. Teilen der letzteren annähernd gleich gehalten wird, wobei der O₂ vor Eintritt in das Konz.- bzw. Dest.-Gefäß getrocknet wird. — 5. dad. gek., daß das in der Konz.-Apparatur verdampfende W. in der Elektrolyseapparatur kondensiert wird. (D. R. P. 485 053 Kl. 12 i vom 14/7. 1927, ausg. 24/10. 1929.) DREWS.

L'Air Liquide, S. A. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Frankreich, *Herstellung von Wasserstoffsperoxyd*. O₂ u. H₂, letzteres besonders in atomisiertem Zustand, werden rein oder verd., mit oder ohne Katalysatoren, bei hohen Temp. u. hohen Drucken aufeinander einwirken gelassen. (F. P. 667 349 vom 14/4. 1928, ausg. 15/10. 1929.) DREWS.

Humboldt Sulphur Co., Sulphur, Nevada, übert. von: **Arthur J. Crowley**, *Gewinnung von Schwefel*. S-haltiges Material wird mit überhitztem W. in einer Rohrleitung zusammengebracht, an die sich eine erweiterte Rohrleitung anschließt, welche von k. W. durchflossen ist, so daß der zuvor ausgeschmolzene S hier erstarrt. (A. P. 1 731 563 vom 6/7. 1927, ausg. 15/10. 1929.) DREWS.

Raymond F. Bacon, Bronxville, New York, *Gewinnung von Schwefel aus Pyrit*. Man läßt auf die erhitzten Pyrite in Ggw. von alkal. wirkenden Verbb. W.-Dampf einwirken. Hierbei entstehender H₂S wird mit SO₂ zu S umgesetzt. (A. P. 1 731 516 vom 13/4. 1927, ausg. 15/10. 1929.) DREWS.

Carl Still, Deutschland, *Herstellung von reinem Rohschwefel*. (F. P. 660 270 vom 12/9. 1928, ausg. 9/7. 1929. D. Prior. 13/9. 1927. — C. 1929. I. 422 [E. P. 297062].) DREWS.

Humboldt Sulphur Co., Sulphur, Nevada, übert. von: **Arthur J. Crowley**, *Filtrieren von Schwefel*. Das Erstarren des S beim Passieren des Filters wird dadurch vermieden, daß stets ein bestimmtes gleichbleibendes als Wärmespeicher wirkendes Vol. des geschmolzenen S auf bei den Seiten des Filters vorhanden ist. (A. P. 1 731 562 vom 6/7. 1927, ausg. 15/10. 1929.) DREWS.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., (Erfinder: **Hans Woisin**), Frankfurt a. M., *Herstellung von Schwefelsäure*. Abänderung des Verf. nach D. R. P. 427 541, 1. dad. gek., daß der erste Mischraum von dem ersten u. dem zweiten Säurering gemeinsam durchflossen wird. 2. dad. gek., daß die beiden letzten Berieselungsräume des Systems im ersten Säurering liegen u. die aus dem vorletzten Berieselungsraum abfließende Nitrose in den ersten Mischraum geführt wird. (D. R. P. 469 011 Kl. 12 i vom 21/10. 1927, ausg. 26/10. 1929. Zus. zu D. R. P. 370 369; C. 1923. II. 1144.) DREWS.

Edmund Kùrek, Chippewa Falls, Wisconsin, *Gewinnung von Jod*. Kalkstein oder Dolomit werden in den üblichen Öfen gebrannt. Aus den Ofenabgasen wird das J in Form J-haltiger Verbb. durch Kühlung abgeschieden. (A. P. 1 731 809 vom 29/11. 1922, ausg. 15/10. 1929.) DREWS.

Ring Gesellschaft chemischer Unternehmungen m. b. H., Seelze b. Hannover, *Gewinnung schwerlöslicher Fluoride in kolloidaler Form*, 1. dad. gek., daß solche Konz. der Ausgangsstoffe Verwendung finden, die Sole von einem Geh. an Fluorid höher als 2% ergeben, worauf die beim Doppelumsatz erhaltenen Fällungen als solche oder

nach freiwilliger teilweiser oder vollständiger Peptisation von Elektrolyten befreit u. allenfalls konz. werden. — 2. dad. gek., daß vor, während oder nach der Umsetzung einwertige Säuren oder Salze solcher mit mehrwertigen Metallen oder beide gleichzeitig zugesetzt werden, wobei auch nicht stark entwässerte Fluoridfällungen peptisiert werden können. — 3. dad. gek., daß während des Elektrolytentzuges die im Anspruch 1 bezeichneten Stoffe nachgegeben werden. — 4. dad. gek., daß als Fluoridkomponenten Sole von leichter l. Fluoriden verwendet werden. — 5. dad. gek., daß die Bldg. unter Zusatz von die Löslichkeit herabsetzenden oder die Viscosität erhöhenden Stoffen oder aus nichtwss. Lsg. erfolgt. Z. B. wird kolloides Calciumfluorid erhalten, indem man eine 40- oder höherprozentige Lsg. von CaCl_2 , die vorteilhaft schwach sauer ist, mit einer 55⁰/₁₀ig. KF-Lsg., bei Überschuß des Ca-Salzes, unter Rühren oder Schütteln vermischt. Der Brei geht rasch in ein schwach trübes, bald zähe werdendes Sol über. (D. R. P. 485 052 Kl. 12i vom 15/5. 1925, ausg. 26/10. 1929. Oc. Prior. 12/3. 1925.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Otto Balz, Ludwigshafen a. Rh.), *Gewinnung von Phosphorsäure aus Rohphosphaten* mit Schwefelsäure, dad. gek., daß der Aufschluß in Ggw. geringer Mengen HPO_3 oder ihrer Salze ausgeführt wird. (D. R. P. 484 536 Kl. 12i vom 12/7. 1927, ausg. 14/10. 1929.) DREWS.

Société des Phosphates Tunisiens, Frankreich, *Herstellung von Phosphorsäure*. Geschmolzener Ferrophosphor wird durch Luft oder ein anderes O_2 -haltiges Gas oxidiert u. das entstandene P_2O_5 in üblicher Weise auf H_3PO_4 verarbeitet. Sobald die Oxydation auch des Fe merklich einsetzt, wird der Vorgang unterbrochen. (F. P. 665 335 vom 20/3. 1928, ausg. 17/9. 1929.) DREWS.

Holzverkohlungs-Industrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung aktiver Kohle*. Als Ausgangsmaterial dient hartes Holz, z. B. von Rotbuchen, das in schon modrigem Zustand in üblicher Weise in akt. Kohle übergeführt wird. (F. P. 666 365 vom 26/12. 1928, ausg. 1/10. 1929. D. Prior. 27/12. 1927.) DREWS.

Holzverkohlungs-Industrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung aktiver Kohle*. Das weitgehendst homogenisierte Ausgangsmaterial wird nur verhältnismäßig kurze Zeit der erforderlichen hohen Temp. ausgesetzt. (F. P. 666 472 vom 28/12. 1928, ausg. 2/10. 1929. D. Prior. 13/1. u. 14/1. 1928.) DREWS.

Holzverkohlungs-Industrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung aktiver Kohle*. Zur Aktivierung des C-haltigen Materials werden die bei der Holzverkohlung anfallenden nicht kondensierbaren Gase, denen man gegebenenfalls W.-Dampf zusetzt, benutzt. (F. P. 666 473 vom 28/12. 1928, ausg. 2/10. 1929. D. Prior. 13/1. 1928.) DREWS.

Norit-Vereeniging Verkoop Centrale, Holland, *Herstellung aktiver Kohle*. Körnige oder stückige Kohle, die gegebenenfalls schon mehr oder weniger akt. sein kann, wird mit geeigneten Chemikalien behandelt u. danach auf hohe Temp. gebracht. (F. P. 666 655 vom 23/5. 1928, ausg. 4/10. 1929. D. Prior. 16/4. 1928.) DREWS.

Metallgesellschaft Akt.-Ges., Deutschland, *Regeneration aktiver Kohle*. Die erschöpfte Kohle wird in möglichst lockerem Zustande bei geeigneter Temp. mit einen geringen O_2 -Geh. aufweisenden Gasen oder Dämpfen behandelt, insbesondere mit einem Gemenge von W.-Dampf u. Luft. (F. P. 666 744 vom 22/12. 1928, ausg. 4/10. 1929. D. Prior. 24/12. 1927 u. 8/6. 1928.) DREWS.

Bosnanska Solvay Tvorница, Jugoslawien, *Herstellung von kaustischer Soda in kleinen Plättchen*. Die geschmolzene NaOH wird auf ein auf einem gekühlten Körper. z. B. Trommel, laufendes Band u. ähnliches gegossen u. nach Erstarren entsprechend gebrochen. (Jugoslaw. P. 5622 vom 2/11. 1927, ausg. 1/3. 1929.) SCHÖNFELD.

American Potash & Chemical Corp., New York, übert. von: William A. Gale und Charles Fisher Ritchie, Trona, Kalifornien, *Gewinnung von Borax*. Phosphathaltige $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Laugen werden mit solchen Substanzen, z. B. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, behandelt, die unl. Phosphat u. schwach l. Borat bilden, so daß das Phosphat fast frei von Borat ausfällt. Auch CaB_2O_7 eignet sich für diesen Zweck. (A. P. 1 732 806 vom 27/1. 1925, ausg. 22/10. 1929.) DREWS.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Hans Melzer, *Verbesserungen in der Emallerezeptur*. Vf. berichtet über Verss. mit Haftgrundborolith, der eine mit Haftoxyden reichlich versehenes ungeschmolzenes Grundemail darstellt u. sich bestens bewährte. (Glashütte 59. 778—80. 28/10. 1929.) SALMANG.

Adolf Smekal, *Elektrisches Leitungsvermögen und Konstitution der Gläser*. Vf. wertet Messungen an Gläsern von GEHLHOFF, THOMAS u. a. dadurch aus, daß er seine Theorie von den Lockerstellen in Krystallgittern auf Gläser überträgt. Er führte den Begriff der Ablösungsarbeit für die vom Strom beförderten Ionen ein. Diese Arbeit ist für Alkalien besonders klein, für mehrwertige Ionen groß. Wie im Steinsalz sind aber 2 Sorten von Na-Ionen im Glase vorhanden, eine die ablösbar ist, u. eine andere, welche feststeht. Erstere überwiegt beim Steinsalz weitaus, beim Glase überwiegt die locker gebundene, wenn auch nur um wenige Vielfache. Es kann noch nicht entschieden werden, ob das auf Lockerstellen oder 2 verschiedene Arten von Na-Silicaten zurückzuführen ist. Im echt flüssigen Zustande, also bei höheren Tempp. ist auch mit Überführung mehrwertiger Ionen durch den Strom zu rechnen. Gespannte Gläser haben eine um etwa 10% geringere Ablösungsarbeit. Zu ihrer Erklärung reichen die sichtbaren opt. Spannungen nicht aus. Es müssen große innere Spannungen außerdem vorliegen, die sich an den leicht verschiebbaren Alkaliionen zuerst auswirken. Lang andauernde Elektrolyse müßte dann den Spannungszustand beseitigen. Der spröde Zustand des Glases kann als säkular stabil angesprochen werden. (Glastechn. Ber. 7. 265—77. Okt. 1929. Halle a S., Univ.) SALMANG.

M. F. Schur und W. I. Moscheiko, *Die Glaswolle*. Besprechung der Anwendungsgebiete. Das Glas muß genügend zäh u. bei Verwendung in der chem. Industrie genügend widerstandsfähig sein. Die Herst. erfolgt zweckmäßig auf mechan. Wege. Die Fadendicke ist abhängig von der Geschwindigkeit der Trommel, ferner der Geschwindigkeit der Walze für den Vorschub der Stäbchen. (Glashütte 59. 773—75. 28/10. 1929.) SALM.

John F. Ryan, *Die Geschichte des Portlandzements*. Teil I. Darst. der Geschichte an Hand von Bildern der Pioniere, ihrer Öfen u. Bauten, sowie moderner Anlagen. (Journ. chem. Education 6. 1855—68. Nov. 1929. Chicago, Ill.) SALMANG.

Shoichiro Nagai und Kosuke Yoshizawa, *Untersuchungen über die Feinschicht von Zementmörteln und Beton*. I. Die Oberhaut von Mörteln wurde bisher nur nach ihrer Körnung u. nicht auf chem. Gesichtspunkte untersucht. Von einer Feinschicht wurden 7 dünne Lagen abgekratzt u. untersucht. In der Reihenfolge der Schichten von außen nach innen fiel der gesamte Glühverlust von 44,00 auf 17,13%, CO₂ von 39,78 auf 13,22%, der unl. Rest stieg von 0 auf 5,26%, SiO₂ von 0 auf 27,45%, R₂O₃ war außen 0, schwankte wenig, CaO schwankte stark zwischen 37 u. 48%, war in der Außenschicht sogar 55%. MgO u. SO₃ waren außen fast 0, sonst konstant etwa 1,5—2. Die Außenschicht bestand demnach fast nur aus CaCO₃. Bei den folgenden Schichten sinkt der hydraul. Modul von 2,57 auf 1,39, andere Moduln schwanken stark. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 240B—42B. Sept. 1929. Tokyo, Univ.) SALMANG.

Shoichiro Nagai und Shuku Matsuyama, *Untersuchungen über säurefeste Zementmörtel*. I. Es werden physikal. Eig. u. chem. Zus. von Mörteln gegeben, die aus Kieselsäuremehl u. Wasserglas zusammengemerknet wurden. Ein Mehl enthielt 96% SiO₂, das andere nur 70% neben Al₂O₃ u. Fe₂O₃. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 233B—34B. Aug. 1929. Tokyo, Univ.) SALMANG.

Shoichiro Nagai und Shuku Matsuyama, *Studien über säurebeständige Zementmörtel*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Kieselsäurepulver wurden mit Wasserglas angemacht u. verschiedenen Prüfungen unterworfen. Die Pulver müssen frei von l. Salzen u. feinkörnig sein. Das Wasserglas soll 3 oder 4 SiO₂ auf 1 SiO₂ enthalten. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 239B. Sept. 1929. Tokyo, Univ.) SALMANG.

P. Judinon, *Die wichtigsten Strukturerscheinungen der Rohstoffe für Silicasteine*. Vf. gibt eine Einteilung der Rohstoffe in bindemittelfreie u. bindemittelhaltige. An 12 solcher Rohstoffe wurden eingehende Unters. vorgenommen, die in einer großen Tafel samt Dünnschliffbildern zusammengestellt sind. Sämtliche techn. brauchbaren Quarzite wiesen Folgen starker Einw. dynamometamorpher Prozesse auf. Die opt. Eig. der Körner sind dabei durch einseitig wirkenden Druck insofern verändert worden, als sie eine intensive undulöse Auslöschung zeigen. Zuweilen tritt auch Mosaik u. RiBbildg. auf. Vf. sieht diese Struktur als ebenso wichtig an wie die Ggw. einer amorphen Grundmasse. Die einzelnen Körner sollen nicht über 0,3—0,4 mm Durchmesser haben, u. die Struktur dicht u. gleichmäßig sein. Das Gestein soll mindestens 95—96% SiO₂, unter 1,5% Al₂O₃ u. unter 0,4% R₂O haben. (Feuerfest 5. 165—69. Okt. 1929. Moskau.) SALMANG.

W. D. Keller, *Bestimmung des Tonergehaltes hochtonerhaltiger Tone*. Der Al₂O₃-Geh. schwankt von 40—75%. Die reichen Tone geben wegen ihrer größeren

Härte bei der Bearbeitung mit Werkzeugen einen dunkleren „Strich“, der Geübten einen Anhalt über den Geh. geben kann. Ebenso kann der Bruch, der Ton beim Anschlagen u. seine Körnung als Anhalt dienen. Vf. stellt diese Anzeichen zusammen. (Brick Clay Record **75**. 492—96. 8/10. 1929. Mexico, Mo., Green Fire Brick Co.) SALM.

D. G. Carr, Sutton, Surrey, und **C. J. Carr**, Lancing, Sussex, *Sicherheitsglas*. Man überzieht die Glasscheiben auf den inneren Seiten mit Kautschukmastix u. nach dem Trocknen mit einer Celluloidlsg. Die Glasscheiben u. die Zwischenschicht aus Celluloid werden mit einem Lösungsm. behandelt u. dann durch Pressen in der Wärme vereinigt. (E. P. **316 496** vom 23/11. 1928, ausg. 22/8. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Nichtsplitterndes Glas*. Man vereinigt Glasscheiben durch eine Zwischenschicht aus einem Celluloseester u. einer substituierten oder nicht substituierten Fettsäure mit mehr als 3 C-Atomen. — Man vereinigt zwei Glasscheiben durch eine mit Chlf. genetzte Schicht aus Celluloseaurat durch Pressen bei 80°. Man überzieht eine Glasscheibe mit einer Mischung aus Celluloseaurat, Polyvinylacetatharz, Resorcinmonoacetat u. einem Gemisch von gleichen Teilen Chlf. u. Bzl.; wenn der Überzug klebrig ist, werden die Glasscheiben durch Druck bei 80° vereint. Man überzieht eine Glasscheibe mit einer Lsg. von Cellulosenaphthenat, Polyvinylacetatharz, Resorcinmonoacetat in einem Gemisch von Methylchlorid u. CH₃OH; nach dem Trocknen wird eine Schicht aus Cellulosebutratlaurat zwischengelegt u. die Scheiben unter Druck vereinigt. (E. P. **315 667** vom 15/7. 1929, Auszug veröff. 11/9. 1929. Prior. 14/7. 1928.) FRANZ.

G. Tihamér, Gánt (Ungarn), *Verfahren zur Herstellung von zementartigen Bindemitteln für Kunst- und Pflastersteine*. Gemahlener Bauxit mit Wasserglas u. W. gemengt, wird entweder für sich, als zementartiges Bindemittel verwendet, oder aber mit Füllstoffen, wie Sand, Schotter u. dgl. gemischt u. unter Druck in Formen gepreßt. Widerstandsfähig gegen h. Säuren u. Laugen, sowie W. (Ung. P. **96 817** vom 4/2., 1928, ausg. 1/10. 1929.) KÖNIG.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

A. Pereira Forjaz, *Beitrag zur Kenntnis des Müntzverfahrens zur Stickstoffbindung*. Vf. untersucht spektrograph. die Wurzeln u. Wurzelknoten von *Cytisus proliferus*, var. *palmensis*, um festzustellen, ob die Bindung des Luftstickstoffs auf mineral. Katalysatoren zurückzuführen ist. Wurzeln u. Wurzelknoten werden getrennt verascht, mit HCl behandelt, eingedampft, mit 97%_{ig.} A. aufgenommen u. wieder mit HCl behandelt. Die spektrograph. Unters. der Lsgg. zeigt, daß Mo, Ni u. vielleicht auch Co vorhanden sind. Dies werden die für die Biokatalyse spezif. wirksamen Elemente sein. (Compt. rend. Acad. Sciences **189**. 585—86. 14/10. 1929.) LORENZ.

Herbert Wittek, Beuthen, *Herstellung von hochwertigem Kalkstickstoff*, 1. dad. gek., daß das Carbid in geschlossenen Azotiereinsätzen auf die Reaktionstemp. durch ein die Einsätze umgebendes, den Ofen ausfüllendes fl. oder körriges Heizbad erhitzt wird, durch das auch die sich bei der Azotierung bildende Wärme abgeführt u. zweckmäßig auf weitere zu erhaltende Einsätze übertragen wird. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, gek. durch ein den Ofenraum ausfüllendes fl. oder körniges Bad, dessen in beliebiger Anordnung eingesetzte, geschlossene Azotiergefäße von den den N₂ zuführenden Rohrleitungen umgeben sind. — Als Heizbad kann ein geschmolzenes Metall oder erhitzter Sand, Koks o. dgl. dienen. (D. R. P. **485 056** Kl. 12k vom 14/8. 1925, ausg. 25/10. 1929.) KÜHLING.

Gustav Hilger, Gleiwitz, *Kammer-Ringofen zur Herstellung von Kalkstickstoff*, dad. gek., daß 1. eine gemeinschaftliche Wärmequelle gleichzeitig oder nacheinander auf mit vorstehenden Zündspitzen versehene, durch die Innenwand der Einzelkammern ragende Azotierkörper wirkt, 2. jede äußere Kammerwand durch Regulier- oder Abschlußklappen mit einem Wärmeumführungschanale verbunden ist u. 3. sich zwischen den Einzelkammern Heiz- bzw. Kühlkammern befinden. — Die einzelnen Zündungen erfolgen, weil nur eine kleine Zündmasse auf die Reaktionstemp. gebracht wird, sehr schnell. (D. R. P. **484 964** Kl. 12k vom 29/6. 1926, ausg. 24/10. 1929.) KÜHLING.

Gustav Hilger, Gleiwitz, *Vorrichtung zur Herstellung von Kalkstickstoff in Rk.-Kammern*, deren Wände mit Hohlräumen versehen sind, dad. gek., daß die Hohlräume durch Rohre gebildet werden, welche so profiliert u. mit anschließenden gerippten

Mauerteilen so verbunden sind, daß eine mechan. feste, einen guten Wärmeaustausch gewährleistende Kammerwand entsteht, welche bei Durchteilung eines geeigneten, dem Azotiervorgang nicht zuzuführenden Heiz- oder Kühlmittels dem Azotierkörper je nach dem Stande der Rk. Wärme zuleitet oder von diesem Wärme ableitet, welche in bekannter Weise nutzbar verwendet wird. — Es wird Krustenbildung des Azotierkörpers vermieden u. gleichmäßiges Durchazotieren erreicht. (D. R. P. 484 965 Kl. 12k vom 9/7. 1926, ausg. 25/10. 1929.) KÜHLING.

Gustav Hilger, Gleiwitz, *Herstellung von Kalkstickstoff in ununterbrochenem Betriebe*, bei welcher die in einem geschlossenen Kanal eines Ringofens aneinandergereihten Azotierkörper sich in steter fortlaufender Reihenfolge entzünden, 1. dad. gek., daß voneinander getrennte Azotierkörper durch aus Azotiermasse bestehende Brücken mit einander in unmittelbarer Verb. stehen, so daß nach Einleitung der Zündung des ersten Azotierkörpers der Azotiervorgang innerhalb der Azotiermasse von einem zum benachbarten Azotierkörper ungehindert fortschreitet. — 2. Vorr. zur Durchführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß sich die Azotiermasse in Azotiergefäßen befindet, welche in endloser Bahn durch mit Azotiermasse gefüllte halsartige Glieder miteinander verbunden sind. — Der erhaltliche Kalkstickstoff ist völlig durchazotiert. (D. R. P. 484 966 Kl. 12k vom 18/1. 1927, ausg. 26/10. 1929.) KÜHLING.

Gustav Hilger, Gleiwitz, *Herstellung von Kalkstickstoff*, bei welchem der überschüssige, mit Fremdgasen u. Verunreinigungen beladene N_2 nach dem Verlassen des Azotierraumes gereinigt u. im Kreislauf demselben wieder zugeführt wird, 1. dad. gek., daß der Zuführungs- u. Abführungsraum des N_2 innerhalb der Azotiertrommel in keinerlei fester Verb. miteinander stehen, so daß der gesamte zugeführte N_2 genötigt ist, beim Übergang von Zuführungs- zum Abführungsraum den Carbidkörper in radialer Richtung zu durchströmen, gegebenenfalls unter Anwendung einer zwischen beiden Räumen bestehenden Druckdifferenz. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß zwischen den Stirnwänden einer geschlossenen Azotiertrommel 2 konzentr. Siebtrommeln eingebaut sind, welche in ihrem ringförmigen Zwischenraum die Carbidmasse aufnehmen, während der innere Hohlraum zur Zuführung, der äußere zur Abführung des N_2 dient. — Die Reinigung des N_2 erfolgt in wirtschaftlicherer Weise als bisher. (D. R. P. 485 055 Kl. 12k vom 7/5. 1927, ausg. 24/10. 1929.) KÜHL.

Georges Augustin Drapier-Genteur, Frankreich, *Elektrische Behandlung von Kulturböden* zur Förderung des Pflanzenwachses. Man legt bis zu einer Tiefe von einigen dm Drähte in den Boden, z. B. parallel zueinander, u. läßt sie auf, so daß zwischen den Drähten im Boden elektr. Felder entstehen. Die Drähte, die auch in der magnet. Nord-Südrichtung ausgelegt werden können, sind geflochten oder gezwirnt, u. enthalten — ähnlich wie beim Stacheldraht — in ihren Windungen kurze Drahtstümpfen, um die Erzeugung der elektr. Felder zu erleichtern. (F. P. 660 867 vom 22/9. 1928, ausg. 18/7. 1929.) SARRE.

Dominique Piergentili, Algerien, *Schädlingsbekämpfung an Obstbäumen*, gek. durch die Anwendung von HCN , die aus KCN u. H_2SO_4 entwickelt wird, in geschlossenen Räumen, z. B. unter Zelten, deren Plane mit einer *Alum-* u. *Seifenlsg.* imprägniert u. gasdicht sind. (F. P. 659 733 vom 2/8. 1928, ausg. 2/7. 1929.) SARRE.

Th. Goldschmidt Akt.-Ges., Essen, *Schädlingsbekämpfungsmittel*, besonders zur Behandlung von Getreide- oder Mehlvorräten, werden durch Vermischen von brennbaren gasförmigen oder flüchtigen organ. Verbb. mit inerten Gasen wie N_2 , CO_2 , in solcher Menge, daß nicht entzündbare Gemenge entstehen, erhalten. Als wirksame Bestandteile eignen sich: *Äthylenoxyd*, *Propylenoxyd*, CS_2 , *Vinylchlorid*. (E. P. 318 898 vom 11/9. 1929, Auszug veröff. 6/11. 1929. Prior. 11/9. 1928.) ALTPETER.

Edmund P. Kampa u. **Philip N. Hyman**, Minneapolis, V. St. A., *Ungeziefervertilgungsmittel*, bestehend aus einer Lsg. von *Tetrachloräthylendioathan* in leichtflüchtigen *KW-stoffen* oder in deren Halogensubstitutionsprodd., wie z. B. in *Äthylendichlorid*. (A. P. 1 707 727 vom 6/6. 1927, ausg. 2/4. 1929.) SARRE.

California Spray Chemical Co., Watsonville, übert. von: **Hugh Knight**, Riverside, V. St. A., *Selbstemulguierendes Öl zur Ungeziefervertilgung*. Man vermischt *Mineralöl*, das von pflanzenschädigenden Bestandteilen befreit ist, mit einem „inneren“ Emulgator, z. B. *Öl*, *Linol*, *Abietinsäure*, *Terpentin*-, *Eucalyptusöl*, *Terpineol* oder *Parinitroanilin* u. reinem W., so daß man eine Emulsion erhält, bei der die Öltröpfchen durch ein Vergrößerungsglas noch sichtbar sind. — Z. B. mischt man reines Mineralöl mit 5% Ölsäure u. stellt damit eine 10%ig. wss. Emulsion her. Die Wrkg. einer solchen

Emulsion ist besser als bei denen mit den sonst üblichen Emulgatoren. (A. P. 1 707 469 vom 17/12. 1926, ausg. 2/4. 1929.) SARRE.

California Spray Chemical Co., Watsonville, übert. von: **Hugh Knight**, Riverside, V. St. A., *Öl zur Ungeziefervertilgung*, bestehend aus reinem Mineralöl, in dem geringe Mengen einer organ. Substanz gel. sind, die für Schädlinge giftig ist, z. B. *Strychnin*, *Nicotin*, *Nitrobenzol*, *Benzoesäure*, oder zugleich auch anregend für den Pflanzenwuchs ist, wie z. B. *Salicylaldehyd*, *Brombenzol*, *Paradichlorbenzol*. Das Ölgemisch wird am besten in wss. Emulsion verspritzt. (A. P. 1 707 470 vom 19/1. 1927, ausg. 2/4. 1929.) SARRE.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

C. Bruchhold, *Auswählende Schwimmaufbereitung von Erzen in Mexiko*. Die Fresnillo-Grube im Staate Zacatocas verarbeitete bisher mittels des Cyanidverf. oxydierte Erze von nur 173 g/t Ag u. 0,22 g/t Au. Seit 1926 werden auch S-haltige Erze in einer Schaumaufbereitung in drei Kreisläufen — im Bleiglanz-, Blende- u. Eisenkieskonzentrate — getrennt. Das äußerst fein verwachsene Erz wird auf 80% (Durchgang 200 Maschen) aufgeschlossen. Als unterdrückender Zusatz werden 230 g ZnSO₄ u. 100 g NaCN auf 1 t Erz aufgegeben, während die fördernden Zusätze aus 100 g Xanthat, 220 g einer Mischung aus 68% Steinkohlenteer-Kreosot, 23% Kresylsäure u. 9% Kiefernöl u. weiteren 100 g einer Mischung aus 40% Orthotolidin: Thiocarbanilid 4:1 mit 60% Kresylsäure bestehen. Die mit den Reagentien versehene Trübe wird auf Unterluftgeräten der MINERALS SEPARATION im Schwimverf. aufbereitet. Durch Überölen des Pb-Kreislaufs wird eine hohe Zn-Ausbeute (88%) erreicht. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 73. 1440—42. 5/10. 1929. Mexiko.) WILKE.

R. J. Traill und **W. N. Mc Clelland**, *Metallisierung des Eisenoxids im Ilnenit*. (Canadian Chem. Metallurg 13. 265—68. 272. Okt. — C. 1929. II. 929.) WILKE.

Antonio Pionelli, *Wie stellt man einen guten Stahl her?* Zusammenfassende Darst. über die Bedingungen zur Herst. eines guten Stahles u. die zu vermeidenden Fehler in der Fabrikation. (Rassegna mincraria metallurg. Italiana 69. 133—38. Aug. 1929.) WEISS.

W. Rohland, *Der Einfluß der Verwendung von Eisenschwamm auf die Eigenschaften von Stahl*. Die Einsatzverhältnisse u. die über den Einfluß des Einsatzes gemachten Erfahrungen der wichtigsten stahlerzeugenden Länder werden erörtert. Zur Klärung des Einflusses von Eisenschwamm auf die Güte des erzeugten Rohstahles wurden Weicheisen, unlegierte Werkzeugstähle mit niedrigem u. mit n. Si- u. Mn-Geh. sowie Cr-legierte u. W-legierte Sonderstähle unter Verwendung von Eisenschwamm erschmolzen. Die Prüfung sämtlicher Stähle erfolgte teils rein versuchstechn., teils durch prakt. Verarbeitung u. Benutzung. Die Zus. der für die Schmelzvers. verwendeten Roheisensorten war wie folgt: synthet. Roheisen, Tiegel u. Elektroschmelze 3,3 (4,05) % C, 0,24 (0,76) % Si, 0,11 (0,07) % Mn, 0,035 (0,024) % P u. 0,030 (0,014) % S u. schwed. u. deutsches Roheisen mit 3,95 (4,3) % C, 0,15 (0,93) % Si, 0,2 (0,5) % Mn, 0,023 (0,035) % P u. 0,012 (0,021) % S. Zweifellos wird durch die Verwendung von Eisenschwamm ein starker Einfluß auf die Stahlqualität ausgeübt. Eine Erklärung hierfür ist weder analyt. noch mkr., noch durch die Art des Schmelzverf. zu geben, sie kann nur in der Unverbrauchtheit des Rohstoffes gesucht werden. So gelingt es durch Verwendung von Eisenschwamm als Rohstoff ohne besondere Schwierigkeiten, Weicheisen in der Güte des Lancashire-Eisens herzustellen. Ein aus Eisenschwamm erschmolzener Flußstahl ist ohne besondere Führung des Schmelzverlaufes bei nur 0,03% Mn alterungsbeständig usw. (Stahl u. Eisen 49. 1477—87. 10/10. 1929. Bochem.) WILKE.

J. A. Jones, *Baustähle mit hoher Elastizitätsgrenze*. Die Wrkg. des C, Mn, Ni u. Si wird an Versuchsschmelzen gezeigt. Danach ist ein Mindest-C-Geh. von rund 0,3% nötig, um die höchste Proportionalitätsgrenze zu erhalten. Mit diesem C-Geh. kann eine hohe Proportionalitätsgrenze mit guter Duktilität durch geeignete Zusätze von einem der betrachteten Spezialelemente erreicht werden. Diese Zusätze schließen eine Kostenerhöhung des Stahles mit ein. Abgesehen von den Ni-Zusätzen, sind die wirklichen Kosten der Zusätze nicht groß, aber die Herst. des hochwertigen Stahles mit besonderen Elementen bedarf einer sorgfältigen Materialausforschung u. vorsichtiger Herst. Diese Schwierigkeiten sind bei den Stählen mit Mn u. Ni erfolgreich überwunden worden, aber Schwierigkeiten scheinen noch in der Herst. von Stahl-

platten mit hohem Si-Geh. zu bestehen. Höhere Schmelztemp. sind notwendig u. bewirken einen schnelleren Verschleiß der Öfen u. Formen. Der Si-Stahl bildet tiefe Lunker. Höhere Anlaßtemp. oder höhere Endtemp. beim Walzen sind bei den Platten zu benutzen u. beim Wiedererhitzen muß große Vorsicht walten, damit keine Sprünge entstehen. Der Stahl mit den besten Festigkeiten ist einer mit 0,3% C, rund 1,3% Mn u. 0,9% Si. Der nächste in der Reihenfolge ist ein ähnlicher Stahl mit mehr Mn u. weniger Si, der bis zu der Grenze von 1,6% Mn reicht, während der Si-Geh. weniger als 0,3% beträgt. Eine geringe Zugabe von Ni erhöht die Duktilität der niedrig-C-haltigen Stähle, aber mindestens 3% sind zur Gewinnung eines Stahles mit hoher Elastizitätsgrenze erforderlich. Für den letzteren Zweck ist der Gebrauch einer kleinen Menge Cr bei weniger Kosten eher anzuraten als der äquivalente größere Ni-Geh. (Iron Coal Trades Rev. 119. 365—67. 13/9. 1929. Woolwich, Res. Dept.) WILKE.

J. H. Whiteley, *Das Zusammenballen des Perlits*. Beim Untersuchen einer Reihe Proben, die von 695 u. 685° abgeschreckt worden waren, wurde bemerkt, daß die Perlitflächen, die während einer längeren Erhitzungszeit bei höheren Temp. gewachsen waren, sich oft stark mit Zementit umranderten. Die Unters. dieser Erscheinung ergab, daß die Transformation der festen Lsg. des γ -Fe in Perlit in hyper-eutektoiden Stählen in einem kleinen Temp.-Bereich unmittelbar unter dem A_c -Punkt vor sich geht. Es wird gezeigt, daß das Zusammenballen, das die Bldg. von Zementiträndern am Perlit ergibt, innerhalb dieses Temperaturbereiches vor sich geht, bevor alles γ -Fe transformiert ist. Diese Übersiedlung des Carbids vom γ -Fe zum Perlit findet mittels Diffusion durch den dazwischenliegenden Ferrit statt, der bei 700° rund 0,03% C in fester Lsg. halten kann. Die Schnelligkeit der Diffusion ist sehr groß. Es konnte auch gezeigt werden, daß die Löslichkeit des C durch die Ggw. von Mn im Ferrit vermindert wird; da es allgemein bekannt ist, daß das Zusammenballen sich erhöht, wenn der Mn-Geh. fällt, so wurde der Einfluß des Mn besonders eingehend beobachtet. Bei Proben mit mehr als 1,0% Mn konnte kein Zusammenballen mehr erreicht werden. Die Vereinigung an den Perliträndern ist das Ergebnis eines allmählichen Wachstums u. Dickerwerdens der Carbidlamellen nach ihrer ersten Bldg. Solch ein Wachstum kann nicht stattfinden, wenn nicht der umgebende Ferrit mit Carbid übersättigt ist. Wenn sich Ferrit unterhalb A_{r_2} anfängt auszuscheiden, besteht der Stahl nicht mehr aus einer einzigen festen Lsg., 2 Phasen sind dann vorhanden, eine von C in γ -Fe u. eine weitere von C in α -Fe. Die Verteilung des C zwischen diesen beiden nähert sich daher einem bestimmten Verhältnis, dem Verteilungskoeffizienten. Das Gleichgewicht bei jeder Temp. im krit. Bereich wird schnell hergestellt, besonders wenn die Korngröße klein ist, denn der C diffundiert in beiden Bestandteilen schnell. Fällt die Temp., so wächst der C-Geh. im γ -Fe allmählich u., vorausgesetzt, daß der Verteilungskoeffizient konstant bleibt, muß der des Ferrits ebenfalls ansteigen. Nun wird, da die C-Löslichkeit im Ferrit gering ist, unter Umständen ein Punkt erreicht werden, wo die Verteilung nicht länger mehr dem Verteilungsgesetz gehorcht. Dieser Punkt liegt allem Anschein nach nicht weit von A_{r_1} . Fällt die Temp. noch weiter, so wird der Ferrit übersätt. u. etwas Carbid kann daher ausgefällt werden. Das anfängliche Wachsen des Perlits kann in der Tat auf die Impfung gewisser γ -Fe-Flächen durch so gebildete Carbidkeime veranlaßt werden. Ist einmal Perlit vorhanden u. wird die Temp. konstant gehalten, so wird im großen u. ganzen durch das gleichmäßige Wachsen an den Rändern der Carbidlamellen durch Zers. aus dem übersätt. Ferrit das Erscheinen weiterer Keime verhindert. Im γ -Fe-Ferrit-Perlit-System wird eben der Ferrit in bezug auf den Zementit mit Carbid übersättigt, wenn der A_c -Punkt überschritten wird, mit dem Ergebnis, daß der eutektoiden Zementit auf Kosten des γ -Fe wächst, bis die Ränder der Lamellen unter Umständen sich berühren u. zusammenballen. (Iron Coal Trades Rev. 119. 367—68. 13/9. 1929. Consett.) WILKE.

Harold W. Aldrich und **Walter G. Scott**, *Das Laugen gemischt oxydischen und sulfiden Kupfers bei Inspiration*. Da eine Flotationsbehandlung der Erze nicht möglich war, so wurde zuerst das „Dural“-Verf., das das oxyd. Cu mit H_2SO_4 auslaugt u. dann die Abfälle nach dem Mahlen u. Flotieren zur Wiedergewinnung des Kupfersulfids weiterbehandelt, angewandt. Jetzt ist dies Verf. verlassen worden, u. man wendet beim Laugen einen Zusatz von Ferrisulfat, das das Kupfersulfat löst, an. Metallurg. sind die Ergebnisse der beiden Verff. gleich, aber die Kosten sind bei der Ferrisulfatlaugung geringer. Aus Vorverss. ergab sich, daß ein Erz mit 1,19% Cu, von dem 0,77% Oxyd u. 0,42% Sulfid waren, bis auf 0,182% Gesamt-Cu bei einer Gesamt-

extraktion von 84,7%₀ ausgelaugt werden kann. Es folgt dann eine ausführliche Beschreibung der Laugerei, die durch Abbildungen vervollständigt wird. Nach dem Einbringen des Erzes in die Laugebehälter wird es zuerst mit einer genügend sauren Lsg. bedeckt, die jede Neutralität in irgendeinem Punkte der Charge vermeidet, da sonst ein größerer Fe-Verlust durch Fällung von Fe-Salzen eintritt. Ein hoher Cu-Geh. in den Rückständen begleitet gewöhnlich das Vorhandensein dieses gefällten Fe. Das Auslaugen wird im Gegenstromprinzip durchgeführt. Der hauptsächlichste Unterschied zwischen der vorliegenden Auslaugung u. der sonst üblichen liegt darin, daß mit Überlegung die Ferrisulfatkonz. in der H₂SO₄ auf einem genügend hohen Stand gehalten wird, damit die großen Cu-Mengen des Erzes, die als Chalkocit vorliegen, gel. werden. Die Faktoren, die den Säureverbrauch beeinflussen u. die Verf. der Rückstandsentsfernung werden dann beschrieben. Im Winter müssen die Lsgg. der besseren Wirksamkeit wegen erwärmt werden. (Engin. Mining Journ. 128. 612—19. 19/10. 1929. Inspiration [Ariz.], Inspiration Consolidated Copper Co.) WILKE.

Naoto Kameyama und Tokichi Noda, *Elektrolytische Raffination von Kupfer unter Benutzung eines Komplexsalzes des Kupferchlorürs*. III. u. IV. (II. vgl. C. 1928. II. 487.) In Fortsetzung der früheren Unterss. wurde das Gleichgewichtspotential von Cu in den verwendeten Elektrolyten untersucht, u. die Elektrodenpotentiale bei verschiedenen Stromdichten wurden bei 25 u. 50° bestimmt. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 232 B. Aug. 1929. Tokio, Univ.) WRESCHNER.

Viktor Pöschl, *Gediegene Metalle*. Der Vf. nennt die kristallogr. Eigg., das Aussehen, Vork. u. die Fundstätten der Metalle: Gediegen Cu, Ag, Au, Pt. (Metall-Wirtschaft 8. 710—11. 19/7. 1929. Mannheim.) FABER.

W. Hume-Rothery, *Die Zusammensetzung der ε-Bronze*. Metallograph. Unterss. an wärmebehandelten Cu-Sn-Legierungen mit etwa 25 At.-%₀ Sn ergeben, daß die ε-Phase der Bronze eine feste Lsg. mit den Grenzen 24,5—25,1 At.-%₀ Sn ist. Vf. glaubt, daß die Verb. Cu₃Sn existiert, die geringe Mengen Cu in fester Lsg. aufnehmen kann (vgl. STEPHENS, C. 1929. II. 2822). (Philos. Magazine [7] 8. 114—21. Juli 1929. Oxford, Magdalen-College.) LORENZ.

—, *Das Werkzeugmetall „Widia“*. Das KRUPPSche Werkzeugmetall Widia besteht aus Wolframcarbiden, die mit einem Zusatz von etwa 6%₀ Co fein vermahlen, gut vermischt, in die gewünschten Formen gepreßt u. unter Luftabschluß in H-Atmosphäre im elektr. Ofen bei 1400—1500° gesintert werden. Im allgemeinen wird Widia nur in Form von aufgelöteten Plättchen verwendet. Das Auflöten dieser Plättchen geschieht am vorteilhaftesten mittels vorher gut geglühten Kupfers bei etwa 1150°. Widia-werkzeugmetall wird bei reichlicher W.-Zuführung geschliffen. Aus den Vergleichen zwischen Widiametall u. Schnellstählen ergibt sich eine erhebliche Mehrleistung beim Widiametall. (Krupp. Monatsh. 10. 160—72. Okt. 1929.) KALPERS.

P. Schwerber, *Auftreten von Festigkeitsvollwerten bei nicht gealtertem Duralumin*. Zur Theorie der Duraluminvergütung. Nach allgemeiner Auffassung soll der Vergütungsprozeß bei vergütbaren Leichtlegierungen beliebig oft wiederholt werden können, u. der Ablauf des Vorganges soll hierbei metallurg. u. zeitlich stets gleich bleiben. Für das Duralumin sollen die Zeit-Härtelcurven bei wiederholter Vergütung stets koinzident sein. Schreckt man jedoch eine bereits ein- oder mehrere Male vergütete gewesene Duraluminprobe in kochendem W. ab, so ist der Verlauf der Altershärtung nicht mehr n.; es sind vielmehr die vollen Festigkeitswerte des Materials bereits unmittelbar nach dem Abschrecken (5—10 Min.) vorhanden. Das Wesentliche der Erscheinung liegt in der mehrfachen Vergütung u. in dem Abschrecken in kochendem W. Die Erscheinung tritt nicht auf, wenn die zum wiederholten Male vergütete Probe in raumwarmem W. abgeschreckt wird; ebensowenig, wenn zwar kochendes W. zum Abschrecken verwendet, die Probe aber vorher nicht vergütet gewesen ist. Die Legierung Type 681b zeigte so unmittelbar nach der Vergütung rund 25 kg/qmm Streckgrenze, 43,5 kg/qmm Zugfestigkeit, 24,5%₀ Dehnung, 110 Br.-Härte u. 180° Biege-winkel. Die Verss. sind in jeder Anordnung reproduzierbar. Daß die absol. Festigkeitswerte höher sind als sonst bei Duralumin 681b, ist auf andere Gründe zurückzuführen. Es geht aus den Verss. zum mindesten hervor, daß die inneren Vorgänge im Material bei der ersten Vergütung je nach den Voraussetzungen sich von denen bei der zweiten Vergütung wesentlich unterscheiden können, u. daß ferner das Abschreckmedium bzw. das Temperaturintervall beim Abschrecken für den zeitlichen Ablauf der Alterung von wesentlicherem Einfluß sind, als man bisher annimmt. (Metall-Wirtschaft 8. 773—74. 9/8. 1929. Bonn.) WILKE.

G. Schneider, *Eigenschaften und Verwendungszwecke des Elektronmetalls*. Die Verwendung im Automobilbau, Flugzeugbau, Werkzeugmaschinenbau (für die beweglichen Teile) u. in der Textilmaschinenindustrie wird an Hand von Abb. der einzelnen Konstruktionsteile gezeigt. Es werden dann der Elektronspritzguß, der Kokillenguß u. die Verwendung von Elektronblechen für Autotypiezwecke besprochen. (Metall-Wirtschaft 8. 948—52. 27/9. 1929. Bitterfeld.) WILKE.

E. Schmid, *Gefügeruntersuchungen an gegossenen Metallen und Legierungen*. Nach gemeinsamen Verss. mit **Foster C. Nix**. Das strahlige Randgefüge kann durch seine Grobstrahligkeit das Einreißen von „wire-bars“ beim Verwalzen sehr begünstigen. Außer dieser „geometr.“ Wrkg. kommt aber noch eine sehr erhebliche „kristallograph.“ Bedeutung für die Weiterverarbeitung des Gußblockes hinzu. Bei einer Zn-Platte lag die Basisfläche nach der ermittelten Gußstruktur in der strahligen Zone parallel der Längsrichtung der Körner. Diese Basisfläche stellt eine ausgezeichnete Spaltfläche dar, u. wird bei unsachgemäßer Weiterverarbeitung zur Ursache einer großen Anzahl von tiefen Spaltrissen im Innern der stengelligen Krystalle. Auch für fast alle anderen Eigg. des Gußstückes ist die strahlige Randzone von Bedeutung. — Bei den untersuchten kub. Metallen liegt stets eine Würfelkante parallel der Längsrichtung der strahligen Krystalle. Diese Einstellung ist bei den flächenzentrierten Metallen verhältnismäßig scharf. Auch beim kub. raumzentrierten α -Messing ist die Einstellung noch vorhanden, nicht beim Fe. Beim tetragonalen Sn liegt die Basisflächendiagonale parallel der Strahlrichtung. Bei den untersuchten hexagonalen Metallen treten zwei Gruppen auf, die sich auch in bezug auf das Achsenverhältnis deutlich unterscheiden. Bei Zn u. Cd liegt stets die hexagonale Achse quer zur Längsrichtung der Krystalle, in der Basis ist jedoch keinerlei Richtung ausgezeichnet (Ringfasertextur). Beim Mg dagegen fällt die Grundkante des Basissechsecks in die Längsrichtung der Strahlkrystalle. Von rhomboedr. Metallen zeigte Bi in einem Falle eine sehr ausgeprägte Textur mit der trigonalen Hauptachse parallel der Faserichtung. Bei einer Al-Si-Legierung zeigte sich, daß nur das Al in der typ. Gußstruktur auftritt, das Si ist dagegen regellos eingelagert. Bei Cd-Zn-Eutektikum treten beide Komponenten in der für sie charakterist. Gußtextur auf. Zum Schluß wird auf die mögliche Ursache für die Entstehung der strahligen Randkrystallzone hingewiesen. (Metall-Wirtschaft 8. 651 bis 654. 5/7. 1929. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Metallforschung.) WILKE.

Kotaro Honda, *Härte und Korngröße*. Zur Erklärung der größeren Festigkeit an den Korngrenzen sind 2 Theorien aufgestellt worden, die des amorphen Zustandes u. die Gleitstörungstheorie. Bei der ersteren wird angenommen, daß die Korngrenze aus einer sog. „amorphen Substanz“ besteht, die sehr fest ist. Das Wesen dieser amorphen Substanz wird von atomist. Gesichtspunkten aus betrachtet, u. festgestellt, daß ein so großer Unterschied von Korn u. Korngrenzen, wie nach der amorphen Theorie nötig ist, durch atomare Anordnung nicht erklärt werden kann. Die zweite Theorie erklärt die Festigkeit der Korngrenze durch Gleitstörung. Hierfür wird eine mathemat. Darst. gegeben, u. gezeigt, warum in der Nachbarschaft der Korngrenze die Dehnung gering ist, oder mit anderen Worten, warum die Korngrenze eine höhere Festigkeit zu haben scheint, als die Krystalle selbst. Es kann so durch die Erklärung der wichtigen Tatsache, daß die Festigkeit eines Materials mit abnehmender Korngröße ansteigt, die unwahrscheinliche Annahme ausgeschaltet werden, daß die Korngrenze eine höhere Festigkeit hat, als die Krystalle. (Metall-Wirtschaft 8. 985—86. 7/10. 1929. Sendai, Research Inst. for Iron, Steel and Other Metals.) WILKE.

F. Göcking, *Metallguß im Wachsschmelzverfahren*. (Vgl. C. 1929. II. 2932.) Die Hauptsache beim Wachsschmelzverf. ist die für die Herst. der Formen verwendete Formmasse. Man kann neben Gips als Bindemittel ebensogut Ziegelmehl wie Schamotte oder Formsand als feuerfesten Bestandteil verwenden. Am besten eignet sich eine Mischung von 1 Teil Gips auf 2 Teile Ziegelmehl. Die zum Ausglühen erforderliche Temp. darf 600 bis 700° nicht übersteigen. Das zum Modellieren benötigte Wachs stellt man sich aus 3 Teilen Bienenwachs u. 1 Teil Kolophonium her mit Zusatz von etwas Terpentin u. Schweineschmalz. Die zum Ausglühen fertige Form wird noch in nassem Zustand in den Ofen gebracht u. mit dem Trichter nach unten auf 2 bis 3 cm hohe Schamotteuntersätze gestellt. (Dtsch. Goldschmiede-Ztg. 32. 427—29. 21/9. 1929.) KALPERS.

Leopold Pessel, *Metallspritzen*. Eine kurze Zusammenstellung der metallurg. u. chem. Kennzeichen des Verf. (Chemist-Analyst 18. Nr. 4. 4—5. 1/7. 1929. Philadelphia [Pa.], Metals Coating Co. of America.) WILKE.

R. L. Westbrook, *Das Elektroplattieren von Cadmium aus Cyanidbädern.* (Metal Ind. [London] 35. 83—86. 136. 26/7. 1929. — C. 1929. II. 1067.) LESZYNSKI.

B. P. Andrews, *Kupferrohre für unterirdische Rohrleitungen.* Als Material für unterird. Rohrleitungen hat sich Kupfer wegen seiner fast unbegrenzten Haltbarkeit besonders gut bewährt. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 21. 1303—11. Okt. 1929. Decatur [Ill.], Mueller Comp.) SPLITTGERBER.

C. H. Fellows, *Die Dissoziation von Wasser in Eisenrohren bei hohen Temperaturen und Drucken.* Die Arbeit macht das Bestehen einer bestimmten Beziehung zwischen der Dampfgeschwindigkeit u. der Oxydation von Eisen durch Spaltung des Dampfes nach der Formel $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ wahrscheinlich. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 21. 1373—87. Okt. 1929. Detroit [Mich.], The Detroit Edison Company.) SPLITTGERBER.

Harry R. Wilson, Tooele, Utah, V. St. A., *Flotationsverfahren.* Als Flotationsmittel für oxyd. Blei-Silbererze wird in der 1. Stufe Amyl-xanthat zugeschlagen u. ein Ag-reicher Schaum abgezogen. In einer 2. Stufe wird Amyl-xanthat zusammen mit einem l. Sulfid verwendet u. ein hoch Pb-haltiger Schaum gewonnen. Gegenüber der bekannten Verwendung von Äthyl- oder Propyl-xanthat wird durch das neue Flotationsmittel ein höheres Metallausbringen erzielt. (A. P. 1 733 570 vom 3/4. 1928, ausg. 29/10. 1929.) HEINE.

American Cyanamid Co., V. St. A., *Flotationsmittel*, besonders für sulfid. Erze, bestehend aus einem Dithiophosphat, insbesondere aus Diisopropyl-dithiophosphat. Herst. erfolgt durch Einw. von P_2S_5 auf gewisse Alkohole oder Phenole, besonders der aliphat. Reihe mit zwei oder mehr Atomen C. Das Ausbringen an nutzbaren Metallen soll durch das neue Mittel verbessert werden. (F. P. 665 179 vom 8/5. 1928, ausg. 16/9. 1929.) HEINE.

Fried. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges., übert. von: **Hans Gerhard Heine**, Magdeburg, *Erzbehandlung.* Bei der Gewinnung leichtflüchtiger Metalle aus Erzen in Form von Oxyden, Chloriden, Sulfiden u. dgl. vorzugsweise im Drehofen wird die gleichmäßige Erhöhung der Temp. im Ofen dadurch erzielt, daß der Querschnitt der Öfen an verschiedenen Stellen verschieden groß gemacht wird. (A. P. 1 731 898 vom 23/4. 1927, ausg. 15/10. 1929. D. Prior. 28/4. 1926.) KÜHLING.

Meyer Mineral Separation Co., Pittsburgh, übert. von: **Ralph F. Meyer**, Freeport, V. St. A., *Erzbehandlung.* Sulfid. oder andere metallführende Erze werden geröstet u. dann abwechselnd in einer oxydierenden u. einer SO_2 u. O_2 enthaltenden Fl., gegebenenfalls bei Ggw. von W.-Dampf erhitzt u. schließlich ausgelaut. (A. P. 1 730 584 vom 16/4. 1926, ausg. 8/10. 1929.) KÜHLING.

Henning Gustav Flodin, Schweden, *Metallschwamm.* Zerkleinertes oxyd. Erz oder andere oxyd. Metallverb. werden mit einem zerkleinerten Red.- u. einem Bindemittel gemischt, zu Brikketten gepreßt u. diese in Hüllen aus Blech oder feuerfestem Stoff in Öfen auf Temp. erhitzt, bei welchen Metall entsteht, aber noch nicht schm. Anschließend wird das Metall in einem besonderen Arbeitsgang ausgeschmolzen. Gegebenenfalls wird das Erzeugnis innerhalb u. mit der Hülle geschmolzen. (F. P. 666 938 vom 4/1. 1929, ausg. 8/10. 1929. Schwed. Priorr. 20/10., 27/11. 1928.) KÜHL.

Friedr. Krupp Akt.-Ges., übert. von: **Adolf Fry**, Essen, *Eisen und Stahl.* (A. P. 1 729 378 vom 8/9. 1926, ausg. 24/9. 1929. D. Prior. 3/4. 1926. — C. 1927. II. 632 [E. P. 268 716].) KÜHLING.

William Alexander Loke, England, *Reduktion von Eisenerzen.* Teilref. nach E. P. 309 458 vgl. C. 1929. II. 1976. Nachzutragen ist: Die zunächst erhaltenen, schwammförmiges Fe enthaltenden Erze fallen in fein verteilter Form durch einen elektr. Lichtbogenofen, in welchem das schwammförmige Fe ausgeschmolzen wird. (F. P. 666 219 vom 13/12. 1928, ausg. 20/9. 1929.) KÜHLING.

Charles Meier, Valparaiso, V. St. A., *Gußeisen.* Leicht fl. Gußeisen, welches nicht schuppende Güsse liefert, wird erhalten, wenn gewöhnlichem Gußeisen etwa 2% einer aus mindestens 50% Al u. je etwa 25% Ni u. Si bestehenden Legierung zugesetzt werden. (A. P. 1 731 676 vom 20/6. 1925, ausg. 15/10. 1929.) KÜHLING.

Meehanite Metal Corp., übert. von: **Augustus F. Meehan**, Chatanooga, V. St. A., *Verbesserung der physikalischen Eigenschaften von weißem und grauem Gußeisen.* Dem geschmolzenen Fe wird etwas Erdalkalimetall oder -silicid, vorzugsweise Ca, beigemischt, die M. gegossen u. die Blöcke o. dgl. einer Nacherhitzung unterzogen, bei welcher sie möglichst schnell auf 900° erhitzt, etwa 16 Stdn. auf dieser

Temp. erhalten u. dann langsam abgekühlt werden. (A. P. 1 731 346 vom 11/6. 1928, ausg. 15/10. 1929.) KÜHLING.

Pierre Joseph Peyrachon, La Felguera, Spanien, *Drehrohr- und Schmelzofenanlage zur unmittelbaren Erzeugung von Gußeisen oder Stahl aus Eisenerzen*, bei welcher das tiefer liegende Ende des Drehrohrofens in eine den Schmelzofen überragende Gaskammer mündet, dad. gek., daß in den Wandungen dieser Gaskammer senkrechte Kanäle vorgesehen sind, welche die im Schmelzofen sich bildenden Gase in den oberen Teil der Kammer leiten u. die Öffnung für den Durchtritt des reduzierten Gutes aus dem Drehofen in den Schmelzofen frei lassen. — Das in die Kammer mündende Ende des Drehofens ist durch eine Wand aus Mauerwerk o. dgl. geschützt. (D. R. P. 485 835 Kl. 18a vom 19/9. 1926, ausg. 8/11. 1929. F. Prior. 13/7. 1926.) KÜHLING.

Taylor-Wharton Iron and Steel Co., übert. von: **John H. Hall und Joseph S. Comerford**, High Bridge, V. St. A., *Stahllegierungen*. Die Legierungen enthalten neben Fe weniger als 1% C, bis zu 5% Ni, weniger als 0,5% Si u. 10—15% Mn. Sie können durch Erhitzen auf 800—1150° u. Abschrecken gehärtet werden. (A. P. 1 732 202 vom 16/5. 1927, ausg. 15/10. 1929.) KÜHLING.

Thos. Firth & Sons, Ltd., England, *Stahllegierungen*. Die Legierungen enthalten neben Fe 11,5—13% Ni, 11,5—13% Cr u. nicht mehr als 0,2% C. Ihre Duktilität wird gesteigert durch Erhitzen auf 950—1090°, vorzugsweise 1000—1050°, u. anschließendes schnelles oder langsames Abkühlen. (F. P. 666 237 vom 21/12. 1928, ausg. 28/9. 1929. E. Prior. 31/12. 1927.) KÜHLING.

Crucible Steel Co. of America, New Jersey, übert. von: **Frederick F. McIntosh**, Glen Osborne, V. St. A., *Rostfreie Stahllegierungen* enthalten 0,1—1% C, 8—18% Cr, 0,9—1,3% Mn, 0,08—0,15% P u. 0,05—0,15% Schwefel. Die Legierungen sind leicht bearbeitbar. (A. P. 1 730 780 vom 12/1. 1928, ausg. 8/10. 1929.) KÜHL.

John P. Walker, Hammond, V. St. A., *Reinigen von Blei*. Die Oberfläche des geschmolzenen Pb wird bedeckt mit einem Hydroxyd, welches bei der Temp. der Bleischmelze nicht schm., vorzugsweise Ca(OH)₂, die M. längere Zeit, z. B. 6 Stdn., auf der Anfangstemp. erhalten u. während des Erhitzens mechan. oder durch einen Dampfstrom bewegt. Der Geh. des Pb an As u. Sb wird stark vermindert. (A. P. 1 731 365 vom 25/8. 1928, ausg. 15/10. 1929.) KÜHLING.

Comp. des Métaux Overpelt-Lommel, Soc. an., Overpelt-lez-Neerpelt, Belgien, *Vorbereitung von feinem zinkhaltigem Material für die Totröstsinterung*. (D. R. P. 484 288 Kl. 40a vom 17/3. 1927, ausg. 14/10. 1929. Belg. Prior. 26/1. 1927. — C. 1928. I. 2801.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvanien, übert. von: **Malcolm N. Rich**, East Orange, *Hochschmelzende Legierungen*. 60—80% Cr u. 20—40% W oder Mo werden in fein gepulvertem Zustande innig gemischt, zu Barren o. dgl. gepreßt u. gesintert. Die Erzeugnisse schmelzen bei 2000° u. höher u. besitzen einen hohen elektr. Widerstand. Sie sollen vorzugsweise zu Heizdrähten u. dgl. verarbeitet werden. (A. P. 1 731 267 vom 1/3. 1927, ausg. 15/10. 1929.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvanien, übert. von: **John Wesley Marden**, East Orange, V. St. A., *Legierungen*. Pulverförmiges reines W u. 0,5—5% vom Gewicht des W pulverförmiges reines Ta oder Ta₂O₅ werden innig gemischt, zu Formstücken gepreßt, die Formstücke zum Sintern erhitzt u. gegebenenfalls mit reduzierenden Mitteln behandelt. Die Erzeugnisse besitzen höhere FF. als W. (A. P. 1 731 255 vom 29/3. 1924, ausg. 15/10. 1929.) KÜHLING.

Emil Robert Mayer, Stuttgart, *Einrichtung zur Härteprüfung nach Brinell*, gek. durch einen zum Festhalten u. Auslösen der Prüfkugel in bestimmter Höhe über dem Prüfstück geeigneten ringförmigen, nach unten gerichteten Kugelsitz, der die Mündung einer Kammer umrahmt, in welcher je nach Bedarf durch eine Einrichtung zur Luftverdünnung ein Unterdruck erzeugt oder aufgehoben werden kann. — Durch die Einrichtung wird erreicht, daß die Kugel ohne Hemmung von ihrem Sitz der Wrkg. des freien Falles überlassen wird. (D. R. P. 485 058 Kl. 42k vom 9/11. 1922, ausg. 24/10. 1929.) HEINE.

Comp. Lorraine de Charbons pour l'Électricité, Frankreich, *Metallisieren*. Beim elektrolyt. Metallisieren, z. B. Verzinken beliebiger Gegenstände, bedient man sich amalgamierter Anoden. Die Amalgamation kann ebenfalls elektrolyt. erfolgen, z. B. indem man eine Zinkplatte als Kathode bei der Elektrolyse eines Quecksilbersalzes schaltet. (F. P. 666 859 vom 11/4. 1928, ausg. 7/10. 1929.) KÜHLING.

Dunlop Rubber Co. Ltd., London, und **E. A. Murphy**, Fort Dunlop, Birmingham, *Erzeugung von harten Überzügen auf Metallen usw.* Man überzieht Metalle, Glas oder andere undurchlässige Stoffe mit wss. Dispersionen von Kautschuk, Guttapercha, Balata usw. u. setzt die überzogenen Gegenstände bei 150° der Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Luft aus. Den Kautschukdispersionen kann man künstlichen Kautschuk, Kautschukersatzprodd., Celluloseester, Viscose, Proteine, Vulkanisiermittel, Vulkanisationsbeschleuniger, Weichmachungsmittel usw. zusetzen. (E. P. 315 901 vom 16/4. 1928, ausg. 15/8. 1929.) FRANZ.

IX. Organische Präparate.

Herbert T. Leo, Corona, V. St. A., *Säuren in fester Form.* Man entwässert eine inerte organ. Substanz mit Krystallwasser durch Erhitzen, gibt ihr eine fl. Säure oder eine konz. saure Lsg. zu u. läßt das Gemisch krystallisieren. — Z. B. erhitzt man *Dextrose* bis etwa 150°, läßt abkühlen u. gibt ihr H_3PO_4 , *Milch-, Essig-, Malein-* oder ähnliche Säuren oder eine 50%ig. wss. Lsg. dieser Säuren hinzu. Solche festen Säuren sind bequem zu handhaben. Zum Gebrauch löst man das Krystallisat in W. (A. P. 1 686 703 vom 31/1. 1927, ausg. 9/10. 1928.) SARRE.

B. A. S. Co., V. St. A., *Chlorierung von Kohlenwasserstoffen.* Bei der Einw. von Cl_2 auf die Dämpfe von *KW-stoffen* soll die Entflammung des Rk.-Gemisches dadurch vermieden werden, daß man das Gas oder den Dampf, in den das Cl_2 eingeführt wird, in dem Rk.-Rohr mit einer Geschwindigkeit von > 16 m/sec fortbewegt, wobei der Durchmesser des Rk.-Rohres nicht mehr als 22 cm betragen soll. Erwähnt wird die Chlorierung von *Pentan* u. die Herst. von CCl_4 aus Cl_2 u. CH_4 . (F. P. 657 518 vom 16/7. 1928, ausg. 23/5. 1929.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Derivaten aus Kohlenstoffoxyden und Wasserstoff*, unter beliebigem Druck u. in Ggw. von Katalysatoren, die *Metalle der 8. Gruppe* u. neben anderen Bestandteilen Verb. der *Alkalien* enthalten, wobei der Alkaligeh. als Metall gerechnet, weniger als 0,6 g, besonders 0,4—0,6 g auf 100 g Metall der 8. Gruppe betragen soll. Weitere Zusätze können aus *Cu, Ag, Au*, den Oxyden der *Erdalkalien* bestehen, die Alkaliverb. können *Hydrate, Carbonate, Nitrate, Chloride, Ferrocyanide, Formiate, Acetate* oder *Oxalate* sein. Man arbeitet am besten bei 260—280° u. unter mittleren Drucken von 20—25 at, man kann aber auch Hochdruck von 100, 200 oder 1000 at u. mehr anwenden. Man stellt z. B. ein Gemisch der reinen Hydroxyde von *Fe* u. *Co* im Verhältnis 4:1 her u. tränkt sie mit einer Lsg. von K_2CO_3 , die 0,4 g K auf 100 g Metall der 8. Gruppe enthält. Man leitet bei 250° unter 150 at Druck 1 cbm eines Gases, das 25% CO , 70% H_2 , 4% N_2 u. 1% CH_4 enthält, über 10 cm des getrockneten Katalysators u. erhält 20 ccm bei gewöhnlicher Temp. fl. *KW-stoffe*. Durch Abkühlen des Rk.-Gases auf -10° erhält man noch 25 ccm bei dieser Temp. fl. *KW-stoffe* mit > 2 C-Atomen. 5 weitere Beispiele. (F. P. 660 133 vom 10/9. 1928, ausg. 8/7. 1929. D. Priorr. 30/9. 1927 u. 25/1. 1928.) DERSIN.

Chinoin, Chem. Fabrik und **Z. Földi**, Budapest, *Herstellung von Tri- und Tetraminen.* ω -Halogenalkylsäureamide werden, in Ggw. von Lösungsmm. oder ohne diese, mit Diaminen in einer geschlossenen Röhre mehrere Stdn. lang erhitzt. Je nach den Versuchsbedingungen erhält man Monoacyltriamine oder Diacyltetramine. Das erhaltene Rk.-Prod. wird mit der dreifachen Menge von konz. HCl bei höherer Temp. behandelt, die Säureradikale werden dadurch abgespalten u. es entstehen die salzsauren Salze der Tri- bzw. Tetramine. Es können auch andere Mineralsäuren verwendet werden. (Ung. P. 96 797 vom 15/5. 1928, ausg. 1/10. 1929.) KÖNIG.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, *Darstellung von Acetaldehyd und Essigsäureanhydrid.* Bei dem Verf. gemäß E. P. 238825; C. 1926. II. 1786 läßt sich die Polymerisation des Aldehyds verhindern, wenn die Rk.-Dämpfe vor ihrer Kondensation durch Salze organ. Säuren, z. B. Acetate von Alkalien, Erdalkalien oder organ. Basen, die in einem Gemisch von *Eg.-Anhydrid* u. *Äthylidendiacetat*, auch CH_3COOH gel. oder suspendiert sind, hindurchgeleitet werden. Hierbei binden die Salze Halogen oder sonstige Zers.-Prodd. des Katalysators; der erhaltene *Acetaldehyd* hat dann keine Neigung zur Polymerisation. (E. P. 318 960 vom 2/7. 1929, Auszug veröff. 6/11. 1929. Prior. 13/9. 1928.) ALTPETER.

Zahn & Co., Bau chemischer Fabriken G. m. b. H., Berlin, *Destillation und Rektifikation von Schwefelkohlenstoff* nach D. R. P. 467 929, 1. dad. gek., daß der Roh-

CS₂ zunächst aus einer Blase abdest. wird, die W. oder eine andere S nicht lösende Fl. enthält, in der der S zur Abscheidung kommt; 2. dad. gek., daß der S kontinuierlich oder von Zeit zu Zeit aus einem am unteren Teil der Blase vorgesehenen Sammler entfernt wird, wobei der Sammelbehälter gegen die erhitze Fl. abgeschlossen wird. (D. R. P. 485 770 Kl. 12i vom 14/11. 1926, ausg. 4/11. 1929. Zus. zu D. R. P. 467 929; C. 1929. I. 576.) DREWS.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Darstellung von N,N'-Diacylisothioharnstoff-S-alkyläthern*. Zu dem Ref. nach E. P. 255 466; C. 1927. I. 1084 ist folgendes nachzutragen: Aus *S-Methylisothioharnstoffhydrojodid* u. *Benzoylchlorid* in Pyridinlsg. entsteht *N,N'-Dibenzoyl-S-methylisothioharnstoff*, l. in Aceton, Essigester, Ä., wl. in A., W., liefert mit *Diäthylamin Dibenzoyldiäthylguanidin*. — Aus *S,N-Dimethylisothioharnstoffhydrojodid* in Pyridin- oder Chinolinlsg. entsteht durch Einw. von *Acetylchlorid* der in W. unl., in organ. Lösungsm. l., nicht destillierbare, ölige *N,N'-Diacetyl-N,S-dimethylisothioharnstoff*. (Oe. P. 114 452 vom 5/7. 1926, ausg. 10/10. 1929. D. Prior. 16/7. 1925.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Organarsenverbindungen* durch Einw. von alkal. wirkenden Salzen wie Na₂SO₃, Na₂CO₃, Na₂PO₄ auf die *Diformaldehydbisulfiterb.* des *Arseno-1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolons* in wss. Lsg. u. anschließendes Ausfällen mit A. u. Ä. Die Menge Alkalisalz wird so bemessen, daß das Prod. in 1^o/₁₀ig. wss. Lsg. einen pH-Wert von mehr als 4 aufweist. An Stelle der Salze können auch deren Komponenten Verwendung finden. (E. P. 318 835 vom 9/9. 1929, Auszug veröff. 6/11. 1929. Prior. 7/9. 1928.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung organischer Arsenverbindungen*. Zu dem Ref. nach D. R. P. 457 122; C. 1928. I. 3112 ist folgendes nachzutragen: Durch Diazotierung von *2-Nitro-4-aminobenzaldehyd* u. nachfolgende Umsetzung mit H₂AsO₃Na wird das *Oxim* der *2-Nitro-1-aldehydobenzol-4-arsinsäure* erhalten, l. in NH₃-Lsg., Krystalle aus W., bei 230° zers. — Aus dem *Semicarbazon* des *p-Aminoacetophenons* wird in gleicher Weise das *1-Acetylbenzol-4-arsinsäuresemicarbazon* erhalten, Krystalle aus h. W. (Oe. P. 114 529 vom 2/11. 1923, ausg. 10/10. 1929. D. Prior. 2/11. 1922.) ALTPETER.

J. Schumacher, Berlin, *Herstellung von Vanadiumverbindungen aromatischer Arsenverbindungen* durch Einw. von V-Verbb. auf OH- oder NH₂-Gruppen enthaltende arom. Arsenverbb. u. anschließende Red. der Rk.-Prodd. — Z. B. wird *4,4'-Dioxy-3,3'-diaminoarsenobenzoldihydrochlorid* (I) mit *Na-Orthovanadat* (II) oder *NH₄-Metavanadat* (III) behandelt. Das Prod. läßt sich acetylieren, mit COCl₂ umsetzen oder mit Na₂S₂O₄ reduzieren. Das Red.-Prod. wird zu einer wss. Lsg. von I zugesetzt. — Die *Na-Verb.* des *Dioxydiaminoarsenobenzolmonomethylensulfoxylats* wird mit II behandelt u. das Prod. mit Na₂S₂O₄ reduziert. — *4-Oxy-3-aminobenzol-1-arsinsäure* wird als Na-Salz mit II oder III behandelt u. das Prod. gegebenenfalls reduziert. (E. P. 306 847 vom 25/2. 1929, Auszug veröff. 24/4. 1929. Prior. 24/2. 1928.) ALTPETER.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Darstellung von β-Aryl-α-aminopropionsäuren* u. deren Substitutionsprodd., dad. gek., daß man die entsprechenden Azlactone mit HJ, gegebenenfalls unter Zusatz von Eg.-Anhydrid u. rotem P erhitzt. — Es gelingt so, in einem Arbeitsgang vom Azlacton ausgehend den Oxazoloring zu spalten, die intermediär entstehende Benzoylaminozimtsäure zu hydrieren u. die Benzoylgruppe abzuspalten, während nach den bekannten Verff. von ERLENMEYER sowie HARRINGTON u. BARGER hierzu 3 bzw. 2 Stufen erforderlich waren. — Z. B. wird das aus *Benzaldehyd* u. *Hippursäure* erhaltliche *Azlacton* mit HJ (D. 1,7) 5 Stdn. am Rückfluß erhitzt, wenig NaHSO₃ zugesetzt, im Vakuum zur Trockne verdampft, der Rückstand in W. aufgenommen u. die Benzoesäure mit Ä. herausgel. Die wss. Lsg. wird nach Erwärmen mit NH₃ neutralisiert. Beim Abkühlen scheidet sich *Phenylalanin* in 50^o/₁₀ig. Ausbeute ab; bei Anwendung von Eg.-Anhydrid u. P beträgt die Ausbeute 83^o/₁₀. — Durch Erhitzen von *4-[3',5'-Dijod-4'-(4''-methoxyphenoxy)-benzyliden]-2-phenyl-5-oxazolone* mit HJ, Eg.-Anhydrid u. rotem P während 5 Stdn. entsteht in gleicher Weise *β-[3,5-Dijod-4-(4'-oxyphenoxy)-phenyl]-α-aminopropionsäure*, welche in bekannter Weise durch Jodierung in *Thyroxin* übergeführt werden kann. (D. R. P. 484 838 Kl. 12 q vom 7/9. 1928, ausg. 19/10. 1929. E. P. 318 582 vom 4/3. 1929, Auszug veröff. 30/10. 1929. D. Prior. 6/9. 1928.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Leopold Laska und Arthur Zitscher, Offenbach a. M.), *Darstellung von Sulfoderivaten der Oxyaryl-carbonsäurearylide*, welche die Sulfoäure im Arylidorest tragen, dad. gek., daß man auf

Oxyarylcarbonsäuren u. Aminoarylsulfonsäuren in Ggw. indifferenten bas. Körper PCl_3 zur Einw. bringt. — Z. B. wird ein Gemisch von *Metanilsäure*, *2,3-Oxynaphthoesäure* (I) u. *Dimethylanilin* bei starkem Rühren bei 60—70° mit PCl_3 versetzt, hierauf auf 140° erhitzt, das Dimethylanilin mit Dampf abdest. u. hierbei Na_2CO_3 zugesetzt, so daß die M. zum Schluß schwach alkal. reagiert. Die entstandene *2,3-Oxynaphthoymetanilsäure* wird als wl. Na-Salz erhalten. — *2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure* liefert mit I in gleicher Weise *2,3-Oxynaphthoyl-2'-naphthylamin-6'-sulfonsäure*, unl. in W. — Aus *2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure* u. I wird *2,3-Oxynaphthoyl-2'-amino-5'-oxynaphthalin-7'-sulfonsäure* erhalten, swl. in W. — *2-Oxynaphthalin-6-carbonsäure* liefert mit *Sulfanilsäure* *2,6-Oxynaphthoysulfanilsäure*, l. in h. W., das Na-Salz ist ll. in W. — Aus *Salicylsäure* u. *2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure* wird die *Salicyl-2-naphthylamin-6-sulfonsäure* erhalten, deren Na-Salz in W. wl. ist. (D. R. P. 478 331 Kl. 12 o vom 6/10. 1925, ausg. 27. 6. 1929.)

ALTPETER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, *Herstellung von Anthracinonderivaten* durch Nitrieren von 1,8(1,5)-Nitrochloranthrachinon mit konz. HNO_3 . — *1,8-Nitrochloranthrachinon* wird mit der 3-fachen Menge 96,7%ig. HNO_3 $\frac{1}{2}$ Stde. auf 80—90° erwärmt. Nach Erkalten wird das Nitrierungsprod., wahrscheinlich *1,5-Dinitro-8-chloranthrachinon* über Stein abgesaugt u. neutral gewaschen. Leuchtend gelbes Krystallpulver, swl. in Bzl., Xylol, Eg., konz. H_2SO_4 , ll. in sd. Trichlor- oder Nitroblz., F. 357° auf Kupferblock unter Zers. Das in der gleichen Weise aus *1,5-Nitrochloranthrachinon* erhaltene Prod., wahrscheinlich *1,8-Dinitro-5-chloranthrachinon* vom F. 337° unter Zers. zeigt die gleichen Eig. Die gleichen Prodd. entstehen auch durch Nitrieren in der Kälte. (Schwz. P. 126 195 vom 10/2. 1927, ausg. 1/7. 1928 u. Schwz. P. 129 471 [Zus.-Pat.] vom 10/2. 1927, ausg. 17/12. 1928.)

HOPPE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Isatinen*. Cyanformylide der allgemeinen Zus. $\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{COCN}$, worin R ein substituierter oder unsubstituierter arom. Rest ist, werden mit Hilfe von kondensierend wirkenden Metallsalzen (AlCl_3 , ZnCl_2) in Isatine umgewandelt; die Kondensation findet bei 60 bis 140°, auch in Ggw. von Verdünnungs- oder Lösungsm. wie Nitroblz., Trichlorblz., NaCl statt. — *Cyanformanilid* liefert *Isatin*, *Cyanform-(2-methyl-3-chlor-anilid)* liefert *6-Chlor-7-methylisatin*. Aus *Cyanform-(3,5-dichlor-anilid)* entsteht *4,6-Dichlorisatin*, aus *Cyanform- β -naphthylamid* *1,2-Naphthisatin*, aus *Cyanform-(3,5-dimethyl-anilid)* *4,6-Dimethylisatin*, aus *Cyanform-(1-chlor-2-naphthylamid)*, *1-Chlor-2,3-naphthisatin*. (E. P. 308 980 vom 2/4. 1929, Auszug veröff. 29/5. 1929. Prior. 29/3. 1928.) ALTP.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Oxycarbazolcarbonsäuren* durch Einw. von CO_2 auf Oxycarbazole in Ggw. von Alkalihydroxyden oder -carbonaten oder auf Alkalisalze der Oxycarbazole. — Aus *2-Oxycarbazol* wird durch Erhitzen mit KHCO_3 unter 25 at CO_2 -Druck bei 275° während 20 Stdn. ein Gemisch von 2 Isomeren erhalten, F. des Rohprod. 266—267°, welches durch Krystallisation aus A. getrennt wird. Der wl. Teil besteht vermutlich aus *2-Oxycarbazol-3-carbonsäure*, bei 273—274° unter CO_2 -Abspaltung sich zers., gibt mit FeCl_3 Blaufärbung, die alkal. Lsg. fluoresciert violett, bildet mit Diazoverbb. Azofarbstoffe, liefert mit p-Nitrosophenol in H_2SO_4 kein Indophenol, ist l. in H_2SO_4 mit gelber Farbe, die *Acetylverb.* schm. bei 272°, das *o-Anisidid* bei 204—206° (Krystalle aus Bzl. oder CH_3OH). Die leichter l. *2-Oxycarbazol-1-carbonsäure* schm. bei 271—272°, Krystalle aus Xylol, gibt mit FeCl_3 Blaufärbung, bildet mit p-Nitrosophenol ein *Indophenol*, dessen Lösungsfarbe blau ist, das *Anisidid* (Krystalle aus Xylol) schm. bei 192—193°. (F. P. 667 220 vom 10/1. 1929, ausg. 14/10. 1929. D. Prior. 12/1. 1928.) ALTPETER.

C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh., *Herstellung von Tetrazolen*. Ester der Enolform monosubstituierter Säureamide werden mit $\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2$ in Hydrazidine verwandelt u. diese mit HNO_2 behandelt. Die Enolester entstehen aus Oximestern durch BECKMANNsche Umlagerung oder durch Einw. von PCl_5 auf Oxime, wobei gleichzeitig Veresterung u. Umlagerung stattfindet, ferner durch Veresterung monosubstituierter Säureamide mit anorgan. u. organ. acylierend wirkenden Mitteln, wie PCl_5 , POCl_3 , SO_2Cl_2 , Benzol- bzw. Toluolsulfonsäurechlorid in Ggw. oder Abwesenheit bas. Verb., wie Pyridin. Die Zwischenstufen werden nicht in reiner Form abgetrennt. — Z. B. wird der *p-Toluolsulfonsäureester* des *Cyclohexanonoxims* in Bzl. mit *Hydrazinacetat* (I) erwärmt, eine k. wss. Lsg. von NaNO_2 zugesetzt u. zur Trockne eingedampft, wobei *1,5-Pentamethylacten-1,2,3,4-tetrazol* entsteht; die gleiche Verb. wird durch Veresterung von *ϵ -Leucinlactam* mit *Benzolsulfonsäurechlorid* (II) in Chlf. bei Ggw. von Pyridin, Eintragen der Mischung in eine alkoh. Lsg. von I u. nachfolgendem

Zusatz von NaNO₂-Lsg. erhalten. — Aus *Methylacetamid* entsteht durch Einw. von PCl₅ in Chlf. bei Ggw. von Pyridin unter Kühlung, nachfolgende Umsetzung mit I in alkoh. Lsg. u. Einw. von NaNO₂, *1,5-Dimethyltetrazol*. — Aus *Acetanilid* läßt sich durch Veresterung mit II, Umsetzung der Rk.-M. mit I u. Einw. von NaNO₂, *1-Phenyl-5-methyltetrazol* darstellen. (E. P. 309 949 vom 5/4. 1929, Auszug veröff. 12/6. 1929. Prior. 18/4. 1928.)

ALTPETER.

C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh., *Herstellung von Pyridinverbindungen*, welche in 2- oder 2,5-Stellung durch eine -CH₂·CH(OH)·R-Gruppe substituiert sind, aus den zugehörigen Ketoverbb. mit Ni- oder Pt-Katalysatoren. Bei geeigneter Wahl der Bedingungen läßt sich die Hydrierung so leiten, daß entweder nur die CO-Gruppe oder auch der Pyridinring hydriert werden. Aus *2-Phenylacetylpyridin* wird *2-Phenyloxyäthylpyridin* mittels Ni-Katalysator erhalten. Bei weiterer Hydrierung mit Pt-Katalysator oder mit Ni unter Druck entsteht *2-Phenyloxyäthylpiperidin*. (E. P. 312 919 vom 29/5. 1929, Auszug veröff. 24/7. 1929. Prior. 1/6. 1928.)

ALTPETER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Harding Chemical Co. Ltd., Pendleton, William Henry Clutterbuck, und Arnold Wooller, *Netzmittel*. Man vermischt Trichloräthylen mit einem sehr gut sulfonierten Ricinusöl von 40—45% Stärke, neutralisiert mit NaOH von 10%, bis eine Wasserstoffionenkonz. von 8 erreicht ist, auf Zusatz von W. erhält man eine durchsichtige Emulsion. Zu der Mischung von Trichloräthylen mit sulfoniertem Ricinusöl kann man Cyclohexanol usw. zusetzen. Man setzt das Netzmittel den Bleich- oder Färbädern zu. (E. P. 316 356 vom 2/5. 1928, ausg. 22/8. 1929.)

FRANZ.

British Celanese Ltd., London, übert. von: H. Platt, Cumberland, Maryland, und C. Dreyfus, New York, *Färben von Celluloseestern oder -äthern*. Man behandelt ein Celluloseester enthaltendes Gewebe mit einem arom. Amin oder einem anderen zu Farbstoffen oxydierbaren Körper; die Stellen, die nicht gefärbt werden sollen, können vorher oder nachher mit alkal. Reduktionsmitteln, gegebenenfalls unter Zusatz von Celluloseester färbenden Farbstoffen bedruckt werden. Man klotzt ein Gewebe aus Celluloseacetatseide mit einer Mischung aus Anilin, 4-Aminodiphenylamin, Milch- u. Essigsäure, A. u. CH₃OH, AlCl₃, CrCl₃, CuCl₂, NaClO₃, Tragant u. W. u. bedruckt dann mit einer Paste aus Tragant, NaOH, Hydrosulfit u. einem Farbstoff, dämpft u. seift. (E. P. 314 501 vom 28/6. 1929, Auszug veröff. 21/8. 1929. Prior. 28/6. 1928.)

FRANZ.

British Celanese Ltd., London, und George Holland Ellis, Spondon b. Derby, *Färben und Bedrucken von Celluloseestern und -äthern*. Zur Erzeugung von Weiß- oder Buntätzen auf gefärbten Celluloseestern oder -äthern verwendet man Chlorate, denen man als Katalysatoren Ferrocyanide, Vanadinverb., Citronen-, Weinsäure usw. zusetzen kann. Farbstoffe, die durch Chlorate weiß geätzt werden, sind die Triarylmethan-, Thiazin-, Oxazin-, Azo-, Xanthenfarbstoffe, indigoide Farbstoffe, α -Aminoanthrachinone, die in p-Stellung durch Amino- oder Oxygruppe substituiert sind. Zur Erzeugung von Buntätzen verwendet man Pigmentfarbstoffe in Verb. mit Albumin, einzelne Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe, u. andere der Einw. der Chlorate widerstehende Farbstoffe. — Zum Weißätzen einer mit Magenta gefärbten Celluloseacetatseide verwendet man eine Mischung von Stärke, Al-Chlorat, NaClO₃, Kaliumferriocyanid, nach dem Aufdrucken wird getrocknet u. gedämpft. (E. P. 312 655 vom 30/1. 1928, ausg. 27/6. 1929.)

FRANZ.

Claudius Charles Alabouvette, Rhône, Frankreich, *Färben und Bedrucken von Geweben aus Celluloseacetatseide*. Man färbt Celluloseacetatseide enthaltende Gewebe, bedruckt mit einer Ätzdruckfarbe aus einem Verdickungsmittel, Na-Hydrosulfit, Zinkformaldehydsulfoxylat, einem Farbstoff u. einer Mischung aus Phenol, Zn(NO₃)₂ u. Glycerin. Man kann der Druckpaste auch andere Quellungsmittel für Celluloseacetat zusetzen, wie p-Toluolsulfamid, p-Toluolsulfanilid, Cyclohexanol, Resorcin, Acetessigester usw. verwenden. Nach dem Dämpfen wird gewaschen u. getrocknet. (E. P. 662 243 vom 3/2. 1928, ausg. 5/8. 1929.)

FRANZ.

British Celanese Ltd., London, übert. von: C. Dreyfus, New York, und H. Platt, Cumberland, Maryland, *Mustern von Geweben, Garnen usw. aus Celluloseestern*. Man behandelt mit ätzbaren Farbstoffen gefärbte Gewebe aus Celluloseestern oder oberflächlich verseiften Celluloseestern mit Ätzpasten. Man behandelt z. B. ein Gewebe

aus Celluloseacetat mit einer Lsg. von Seife, gibt dann etwas NaOH zu, spült, färbt mit einem substantiven Baumwollfarbstoff u. bedruckt mit einer wss. Paste aus Tragant u. Zn-Formaldehydsulfoxylat. Der Ätzdruckpaste kann man der Ätze widerstehende Farbstoffe zusetzen. (E. P. 314 446 vom 27/6. 1929, Auszug veröff. 21/8. 1929. Prior. 27/6. 1928.)

FRANZ.

British Celanese Ltd., London, übert. von: **C. Dreyfus**, New York, *Mustern von Celluloseester oder -äther enthaltenden Geweben*. Man bedruckt die Gewebe mit einer das Färben hindernden Substanz, wie Gelatine, Casein, färbt dann u. entfernt das Casein usw. (E. P. 316 983 vom 11/8. 1928, Auszug veröff. 2/10. 1929. Prior. 13/8. 1927.)

FRANZ

Jean Boyeux, Rhône, Frankreich, *Mattieren von Faserstoffen*. Man trinkt die Faser mit einer Lsg. von Ca- oder Pb-Acetat u. behandelt dann mit einer mit den Metallen Ndd. liefernden Säure, wie H₂SO₄; die Ndd. können noch durch Behandeln mit einer Leimappretur befestigt werden. (F. P. 660 958 vom 11/1. 1928, ausg. 19/7. 1929.)

FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Ändern der färberischen Eigenschaften von pflanzlicher Faser*. Man behandelt die pflanzliche Faser mit Maleinsäureanhydrid, erforderlichenfalls in Ggw. eines Verdünnungsmittels u. Katalysators. Die behandelte Faser wird von substantiven Farbstoffen nicht, von bas. Farbstoffen aber kräftig angefärbt. Man taucht Baumwolle 1/2 Stde. in geschmolzenes Maleinsäureanhydrid oder 4 Stdn. in eine Lsg. von Maleinsäureanhydrid in Eg., schleudert oder quetscht ab u. spült; Katalysatoren, wie CuSO₄, sind ohne nennenswerte Wrkg. (E. P. 315 434 vom 13/7. 1929, Auszug veröff. 4/9. 1929. Prior. 13/7. 1928.)

FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Ändern der färberischen Eigenschaften von pflanzlicher Faser*. Man behandelt die Faser zuerst mit einem Katalysator u. acetyliert dann. Man behandelt Baumwolle mit einer Lsg. von CuSO₄, trocknet u. taucht dann in Essigsäureanhydrid. Die behandelte Faser wird durch direkte Baumwollfarbstoffe nicht mehr angefärbt. (E. P. 315 435 vom 13/7. 1929, Auszug veröff. 4/9. 1929. Prior. 13/7. 1928.)

FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Ändern der färberischen Eigenschaften der tierischen oder pflanzlichen Faser*. Man behandelt die lose oder verarbeitete Faser mit *Isocyanaten* der Formel: R·N=C=O, R = organ. Radikal, in An- oder Abwesenheit eines sauren oder alkal. Katalysators, wie ZnCl₂, Pyridin, u. in An- oder Abwesenheit von Verdünnungsmitteln. Durch diese Behandlung verliert Wolle die Verwandtschaft zu sauren Wollfarbstoffen, Baumwolle die zu substantiven Farbstoffen, während sie leicht von Celluloseacetatseidenfarbstoffen gefärbt wird. — Man erhitzt z. B. ein im Vakuum getrocknetes Baumwollgarn mit wenig Pyridin enthaltendem *Phenylisocyanat*, destilliert den Überschuß des Phenylisocyanats im Vakuum ab u. wäscht das Garn zum Entfernen des Pyridins u. des gebildeten Diphenylharnstoffes mit A.; das so erhaltene äußerlich nicht geänderte Garn besitzt ein erhöhtes Gewicht, enthält Stickstoff, wird von bas. Farbstoffen u. durch Acetatseidenfarbstoffe ohne Beize kräftig, von substantiven Farbstoffen aber kaum angefärbt. Man erhitzt eine mit dem gleichen Gewicht Phenylisocyanat getränkte Wolle auf dem Wasserbade zwei Tage unter Ausschluß von Feuchtigkeit u. kocht dann mit A. aus; die erhaltene äußerlich nicht veränderte Wollfaser besitzt ein erhöhtes Gewicht u. wird von sauren Wollfarbstoffen nicht mehr angefärbt. Man vermischt eine mit Phenylisocyanat behandelte Baumwolle mit einer unbehandelten Baumwolle u. färbt mit einem Bade, das Chicagoblau 6 B u. Glaubersalz enthält, hierbei wird die unbehandelte Baumwolle blau gefärbt, während die behandelte Baumwolle nahezu weiß bleibt. Die mit Phenylisocyanat behandelte Baumwolle wird aus einem 1,4-Diaminoanthrachinon in feiner Suspension u. Seife enthaltendem Bade kräftig rotviolett gefärbt, während unbehandelte Baumwolle hierbei nicht angefärbt wird. Mit einem Solidgrün u. Essigsäure enthaltenden Bade wird behandelte Baumwolle grün gefärbt. Eine mit Phenylisocyanat behandelte Wolle wird mit einem Bade, das den Azofarbstoff p-Aminoacetanilid → Acetyl-H-Säure enthält, nicht gefärbt, während die unbehandelte Wolle tief blaurot gefärbt wird. (E. P. 317 019 vom 8/8. 1929, Auszug veröff. 2/10. 1929. Prior. 8/8. 1928.)

FRANZ.

Wasily E. Boldireff, **Peter N. Korukin**, New York, **Peter F. Naletko**, New York, und **Feodor M. Chaloff**, Brooklyn, New York, *Färben von Pelzen*. Man färbt die

Pelze in einer drehbaren Trommel mit trockenen Farbstoffen u. Sägemehl. (A. P. 1714 941 vom 24/5. 1928, ausg. 28/5. 1929.) FRANZ.

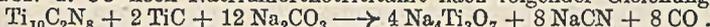
Zair Syndicate Ltd., London, Verfahren zur Vorbehandlung eiweißhaltiger, tierischer Faser oder Gewebe, wie Wolle, Pelz, Borsten, Leder, Federn, Seide oder wollene Gewebe, mit Ozon vor dem Färben. (D. R. P. 483 512 Kl. 8m vom 5/9. 1925, ausg. 1/10. 1929. E. Prior. 11/9. 1924. — C. 1926. I. 2969 [E. P. 242027].) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Ätzen von Federn und anderen empfindlichen tierischen Stoffen. Zum Ätzen von Färbungen verwendet man die Zn-Salze der Aldehydsulfoxyssäuren in Verb. mit Citronen-, Wein- oder Milchsäure. (F. P. 660 134 vom 10/9. 1928, ausg. 8/7. 1929. Schwz. Prior. 12/9. 1927.) FRANZ.

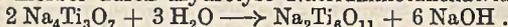
Ringier & Co., Verlagsanstalt und Vereinigte Buch- und Steindruckereien, Zofingen, Schweiz, Herstellung von Druckformen für Tiefdruck, 1. dad. gek., daß man in an sich bekannter Weise den Raster unter Ausschaltung des Pigmentpapiers mittels des Rasterfarbbildes auf mechan. Art überträgt, u. dann in an sich bekannter Weise Bilder u. Schrift mittels Pigmentpapiers auf die Druckform überträgt. — 2. dad. gek., daß man einen Urraster durch Gravieren auf einem Zylinder herstellt, den gravierten Zylinder einfärbt u. mit dem Druckzylinder zusammen arbeiten läßt. — Hierdurch erfolgt die Übertragung des Rasters unter sehr geringem Zeitaufwand, was eine Verbilligung der Herstellungskosten der Druckformen herbeiführt. Diese Übertragung des Rasters bietet auch die Möglichkeit, Bild u. Schrift in einem Arbeitsvorgang auf die Druckform aufzubringen. (D. R. P. 468 438 Kl. 57d vom 27/11. 1926, ausg. 13/11. 1928. Schwz. Prior. 22/11. 1926. Schwz. P. 123 948 vom 22/11. 1926, ausg. 16/2. 1928. F. P. 662 293 vom 8/2. 1928, ausg. 5/8. 1929.) GROTE.

Graves Process, Inc., übert. von: Roy V. Graves, Minneapolis, Minnesota, Herstellung von Druckformen für Buchdruck. Eine mit lichtempfindlicher Chromatkolloidschicht überzogene Cu- oder Zn-Platte wird unter einer mittels Schreibmaschine mit lichtundurchlässiger Farbe beschriebenen transparenten Folie belichtet, worauf die nicht belichteten Kolloidstellen ausgewaschen werden, so daß ein negatives Kolloidrelief entsteht. Die blanken Metallstellen werden mit einem der Ätze widerstehenden Mittel abgedeckt, die Kolloidschicht entfernt u. die unter ihr gelegenen Metallstellen tief geätzt. (A. P. 1 733 343 vom 10/6. 1926, ausg. 29/10. 1929.) GROTE.

Foord von Bichowsky, Glendale, Californien, Herstellung von Alkaliverbindungen des Titansuboxyds. Erhitzt man unter Rühren ein Gemenge von Titancyanonitrid, TiC u. Na₂CO₃ in einer indifferenten Atmosphäre 45 Minuten bei 800°, so entsteht neben NaCN u. CO noch Natriumorthotritanit nach folgender Gleichung:



Die Verb. ist bläulich-weiß gefärbt u. fällt als dichtes Pulver an. Es ist in h. oder k. W. unl., doch entsteht hierbei durch Hydrolyse Natriummetahexatitanit:



Dieses läßt sich durch Oxydation in ein prächtig weißes Pulver Na₂Ti₆O₁₃ überführen, das sich vorzüglich für Anstriche eignet. Das Prod. schm. bei ca. 1100° zu einer klaren Fl., die beim Abkühlen glänzende lange nadelförmige Kristalle abscheidet. Es ist in k. verd. Säuren unl., löst sich dagegen leicht in h. H₂SO₄ von 60° Bé; eine solche Lsg. läßt nach Abkühlen, Verdünnen u. nochmaligem Erwärmen das Ti als weißes TiO₂ ausfallen. (A. P. 1 731 364 vom 4/6. 1923, ausg. 15/10. 1929.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von Farbstoffzwischenprodukten. Durch Sulfonierung von 1-Methyl-2-halogen-3-chlor-4-aminobenzol mit Monohydrat bei 180—200° oder mit rauchender H₂SO₄ bei 100—130° entsteht die entsprechende 5-Sulfonsäure, wohingegen bei Sulfonierung mit Oleum, welches einen Überschuß an SO₃ enthält, die 6-Sulfonsäure erhalten wird. Behandelt man ein Gemisch des Ausgangsstoffes u. 1-Methyl-2-halogen-5-chlor-4-aminobenzol mit sulfonierend wirkenden Mitteln, so bleibt das letztere unangegriffen. Das Verf. läßt sich zur Trennung der 2 Basen anwenden, wobei die 5- bzw. 6-Sulfonsäure durch Einw. von verd. H₂SO₄ ihre SO₃H-Gruppen abgeben. — Z. B. lassen sich die 5-Sulfonsäuren des 1-Methyl-2,3-dichlor-4-aminobenzols (I) u. 1-Methyl-2-brom-3-chlor-4-aminobenzols (II) (dargestellt nach E. P. 294 078; C. 1929. I. 3149) mittels Monohydrat bei 180—200° herstellen. — Durch Einw. von 1 Mol. SO₃ enthaltendem Oleum auf I u. II, oder von überschüssiges SO₃ enthaltendem Oleum lassen sich gleichfalls die 5-Sulfonsäuren erhalten. Gießt man in letzterem Falle die Rk.-M. auf Eis, so scheidet sich die gleichzeitig entstandene 6-Sulfonsäure beim Aussalzen aus; der Nd. kann von beigemengter 5-Sulfonsäure

durch Auflösen mittels NaOH bis zur schwach alkal. Rk. u. Filtrieren befreit werden. — Ein Gemisch von I u. 1-Methyl-2,5-dichlor-4-aminobenzol (III) wird mit viel SO₂ enthaltendem Oleum sulfoniert, das unangegriffene III aus der alkal. Lsg. der Rk.-Prodd. abgetrennt u. die entstandene 6-Sulfonsäureverb. von I ausgefällt. — Die Trennung von I u. III kann auch durch Sulfonierung mittels Monohydrat erfolgen, wobei I als 5-Sulfonsäure abgeschieden wird. — Wird eine Mischung von II u. 1-Methyl-2-brom-5-chlor-4-aminobenzol (IV) mit 1 Mol. SO₂ enthaltendem Oleum sulfoniert, die M. hierauf mit NH₃ oder MgO behandelt u. mit einem organ. Lösungsm. extrahiert (Chlorbz., Trichlorbz., Tetrachloräthan), so läßt sich das nicht angegriffene IV herauslösen. Die als Mg- bzw. NH₄-Salz erhaltene 5-Sulfonsäure von II wird unter Druck mit H₂SO₄ erhitzt, wobei das Sulfat von II anfällt. — Ein Gemisch von I u. III wird durch Einw. von Cl₂ auf 1-Methyl-2-chlor-4-acetylamino-benzol in Eg.-Anhydrid u. nachfolgende Verseifung mit H₂SO₄ erhalten. II im Gemisch mit IV erhält man durch Chlorierung von 1-Methyl-2-brom-4-acetylamino-benzol, Verseifung mit H₂SO₄, worauf die Basen aus dem erhaltenen Sulfatgemisch mit Alkali freigemacht werden. (E. P. 318 837 vom 9/9. 1929, Auszug veröff. 6/11. 1929. Prior. 7/9. 1928.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Azofarbstoffen.

Man vereinigt diazotierte Diaminodisazoverbb., die man durch Kuppeln von diazotierten Benzidinsulfo- oder -carbonsäuren mit 2 Moll. einer weiterdiazotierbaren Mittelkomponente erhalten kann, mit 2 Moll. einer 2-Amino-8-naphtholsulfosäure oder ihren in der Aminogruppe durch Aryl substituierten Derivv. Die Farbstoffe liefern auf Seide blauschwarze, braunschwarze und schwarze Drucke. Man vereinigt diazotierte Benzidin-m-disulfonsäure mit 2 Moll. 1-Naphthylamin-6-sulfonsäure, diazotiert u. kuppelt mit 2 Moll. 2-Amino-3-naphthol-3,6-disulfonsäure, der Farbstoff färbt Seide blautichig-schwarz. (F. P. 657 115 vom 6/7. 1928, ausg. 17/5. 1929.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Azofarbstoffen.

Man vereinigt 4-Diazo-N-nitrosodirylamine, die keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten, in Substanz, auf der Faser oder in Ggw. eines Substrates mit 2,3-Oxynaphthoesäurearylid; man erhält auf der Faser granat bis violette Färbungen, die nach dem Behandeln mit Verseifungsmitteln unter Zusatz von Reduktionsmitteln blau werden. Die Diazonitroverb. erhält man durch Einw. von 2 Moll. NaNO₂ auf 1 Mol. 4-Aminodiphenylamin in mineral-saurer Lsg. Der Farbstoff aus 4'-Methoxy-N-nitrosodiphenylamin-4-diazoniumchlorid u. 2,3-Oxynaphthoesäureanilid liefert granatrote Färbungen, die nach dem Behandeln mit einer Na₂S u. ein Emulsionsmittel enthaltenden Lsg. blau werden. Ähnliche Färbungen erhält man aus 4-Aminodiphenylamin, 4'-Äthoxy-4-aminodiphenylamin, 4-Amino-2'-methyl-diphenylamin, 4-Amino-2'-methoxydiphenylamin, 4-Amino-2'-äthoxydiphenylamin, 4-Amino-2'-phenoxydiphenylamin, 4-Amino-2'-chlordiphenylamin, 4-Amino-3'-chlordiphenylamin, 4-Amino-4'-methyl-diphenylamin, 4-Amino-4'-methoxydiphenylamin, 4-Amino-4'-methoxydiphenylamin, 4-Amino-4'-chlordiphenylamin, 4-Amino-4'-phenoxydiphenylamin, 4-Amino-3-methyl-4'-methoxydiphenylamin, 4-Amino-3-methyl-4'-methoxydiphenylamin, 4-Amino-3'-methyl-6'-methoxydiphenylamin, 4-Amino-2'-methyl-6'-chlordiphenylamin, 4-Amino-2'-methyl-5'-chlordiphenylamin, 4-Amino-3'-methyl-6'-chlordiphenylamin, 4-Amino-4'-methyl-3'-chlordiphenylamin, 4-Amino-2'-methoxy-4'-chlordiphenylamin, 4-Amino-3-methoxy-6,2'-dimethyl-4'-chlordiphenylamin, 4-Amino-3',4'-dichlordiphenylamin, 4-Amino-3',4'-dichlordiphenylamin, 4-Aminophenyl-β-naphthylamin, 4-Amino-3,2'-dimethoxydiphenylamin, 4-Amino-3,2'-dimethyl-diphenylamin, 4-Amino-3,2'-dichlordiphenylamin u. den üblichen 2,3-Oxynaphthoesäurearylid. Die Diphenylaminderivv. erhält man durch Kondensation der entsprechenden arom. Aminoverbb. mit p-Nitrochlorbenzolsulfonsäure u. seinen entsprechenden Kernsubstitutionsprodd., reduziert der Nitrogruppe u. Abspalten der Sulfogruppe durch Hydrolyse. (E. P. 313 865 vom 12/3. 1928, ausg. 18/7. 1929.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Azofarbstoffe. (E. P. 311 194 vom 4/1. 1928, ausg. 29/5. 1929. — C. 1929. II. 2375 [D. R. P. 479345].) FRANZ.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: Fritz Hess, Hofheim a. Taunus, Azofarbstoffe. (A. P. 1 726 266 vom 30/3. 1928, ausg. 27/8. 1929. D. Prior. 4/4. 1927. — C. 1928. II. 394 [E. P. 287908].)

FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung eines Azofarbstoffes. Man vereinigt das Arylid aus 2,3-Oxynaphthoesäure u. 2-Amino-1,1'-diphenyläther in Substanz, auf der Faser oder einem Substrat mit diazotiertem 4-Chlor-2-amino-1,1'-diphenyläther; man erhält weinrote Färbungen. (Schwz. P.

133 383 vom 30/7. 1927, ausg. 1/8. 1929. Zus. zu Schwz. P. 99 522; C. 1924. II. 2423.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Monoazofarbstoffen*. Man vereinigt diazotierte 2-Chlor-4-amino-1-methylbenzol-6-sulfonsäure mit *Resorcin* oder seinen Derivv. wie 1,3-Dioxybenzol-2,4-dicarbonsäuredimethylester oder 1,3-Dioxy-naphthalin. Die Farbstoffe färben Chromleder gelb. 2-Chlor-4-amino-1-methylbenzol-6-sulfonsäure erhält man durch Sulfonieren von 2-Chlor-4-nitrotoluol u. darauffolgende Red. (E. P. 313 927 vom 19/6. 1929, Auszug 14/8. 1929. Prior. 19/6. 1928.) FRANZ.

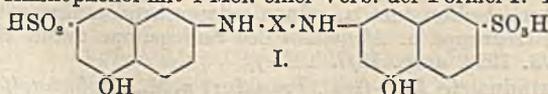
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung in Wasser unlöslicher Monoazofarbstoffe*. Man vereinigt die Diazoverbb. von Dichlor-2-toluidin mit einem Cl in 4-Stellung in Substanz oder auf der Faser mit 2,3-Oxynaphthoesäure-aryliden. Man erhält sehr lichtechte alizarinrote Färbungen. Man tränkt Baumwolle mit 2,3-Oxynaphthoylaminohydrochinondimethyläther u. entwickelt mit diazotiertem 4,5-Dichlor-2-toluidin, man erhält ein sehr leichtes blaustichiges Rot. Ähnliche Farbstoffe erhält man mit diazotiertem 4,6-Dichlor-2-toluidin oder mit dem p-Anisidid oder 1-Naphthylamid der 2,3-Oxynaphthoesäure. (F. P. 657 529 vom 16/7. 1928, ausg. 23/5. 1929. D. Prior. 11/8. 1927.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Hans Krämerer, Mannheim, und Karl Holzach, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von chromhaltigen Azofarbstoffen*. (D. R. P. 483 651 Kl. 22a vom 6/3. 1927, ausg. 7/10. 1929. — C. 1928. II. 1496 [F. P. 638 772].) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von schwefelhaltigen Chromverbindungen von Azofarbstoffen*. (D. R. P. 484 189 Kl. 22d vom 6/5. 1928, ausg. 11/10. 1929. Schwz. Prior. 7/5. 1927. — C. 1928. II. 2070 [E. P. 290 179].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von wasserlöslichen Chromverbindungen von o-Oxyazofarbstoffen*. Man behandelt die o-Oxyazofarbstoffe aus diazotierter o-Aminophenolsulfonsäure oder ihren Kernsubstitutionsprodd. u. 1,7-Aminonaphthol oder einem N-Acylderiv. mit chromabgebenden Mitteln. Bei Anwendung von N-Acylderivv. kann der Farbstoff vor dem Behandeln mit chromabgebenden Stoffen verseift werden. Die Farbstoffe färben Wolle aus saurem Bade in gleichmäßigen walk- u. lichtechten Tönen. Der o-Oxyazofarbstoff 4-Chlor-2-aminophenol-6-sulfonsäure → 1,7-Aminonaphthol liefert beim Kochen mit CrF₃ einen Wolle grünstichig blaugrau färbenden Farbstoff; das N-Acylderiv. liefert einen blau färbenden Farbstoff. Die Cr-Verb. des o-Oxyazofarbstoffes 6-Nitro-2-aminophenol-4-sulfonsäure → 1-Acetylamino-7-naphthol färbt Wolle blaugrau, die des Farbstoffes 4-Methyl-2-aminophenol-6-sulfonsäure → 1-Acetylamino-7-naphthol blau, verseift man den Farbstoff vor dem Behandeln mit chromabgebenden Mitteln, so erhält man eine Wolle blaugrau färbende Chromverb. Die Cr-Verb. des o-Oxyazofarbstoffes 2-Aminophenol-4-sulfonsäure → 1-Acetylamino-7-naphthol färbt Wolle rötlich grau, die des Farbstoffes 4-Chlor-2-aminophenol → 1-Acetylamino-7-naphthol-4-sulfonsäure blaugrau, die des Farbstoffes 4-Chlor-2-aminophenol-6-sulfonsäure → 1-Acetylamino-7-naphthol-4-sulfonsäure blaugrau. (E. P. 316 268 vom 26/7. 1929, Auszug veröff. 18/9. 1929. Prior. 26/7. 1928.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Metallverbindungen primärer Disazofarbstoffe*. Man behandelt primäre Disazofarbstoffe aus 2 Moll. diazotierter Anthranilsäure oder 1 Mol. diazotierter Anthranilsäure u. 1 Mol. o-Aminophenol mit 1 Mol. einer Verb. der Formel I. X = CO, CS oder



ein anderer zweiwertiger Rest des Triazins, Chinazolins, Pyridazins, Pyrimidins oder ähnlichen heterocycl. Verb. in Substanz, im Färbende oder auf der Faser mit metallabgebenden Mitteln. Die Farbstoffe färben Baumwolle, Viscoseseide, Kupferoxydammoniakseide usw. lichtecht orange bis braun u. bordeaux. Der Disazofarbstoff aus 2 Moll. diazotierter Anthranilsäure u. 1 Mol. des Harnstoffes aus 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure färbt Baumwolle, bräunlich orange, durch Nachbehandeln mit Cu-Salzen werden die Färbungen gelblich bordeaux, durch Nachbehandeln mit Cr- oder Mn-Salzen rot, durch Nachbehandeln mit Fe-, Ni- oder Co-Salzen braun. Der

Farbstoff kann ohne Abscheidung durch Ansäuern der Lsg. u. 2-std. Erhitzen mit CuSO_4 übergeführt werden; die Cu-Verb. färbt Baumwolle lichtecht rotbraun. Man erhitzt den primären Disazofarbstoff aus 2 Moll. diazotiertem Anthranilsäuremethylester u. dem Harnstoff der 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure mit einer ammoniak. Lsg. von CuSO_4 ; man erhält einen Baumwolle rotbraun färbenden Farbstoff. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man durch Behandeln des Monoazofarbstoffes aus diazotiertem Anthranilsäuremethylester u. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure mit Cu-Salzen u. COCl_2 . Man erhitzt den Farbstoff Anthranilsäure \rightarrow Harnstoff der 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure \leftarrow 2-Aminophenol-4-sulfosäure 2 Stdn. mit einer Lsg. von CuSO_4 ; der Farbstoff färbt Baumwolle bordeauxrot. Der Farbstoff aus 2 Moll. diazotierter Anthranilsäure u. 1 Mol. des Kondensationsprod. aus 1 Mol. Cyanurchlorid, 2 Moll. 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure u. 1 Mol. Anilin liefert nach dem Erhitzen mit ammoniakal. CuSO_4 -Lsg. einen Baumwolle braun färbenden Farbstoff. (E. P. 315 664 vom 15/7. 1929, Auszug veröff. 11/9. 1929. Prior. 14/7. 1928.) FR.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Henry Jordan**, Wilmington, Delaware, *Herstellung von Trisazofarbstoffen*. Man vereinigt eine diazotierte Aminoazoverb. mit einer 1,8-Aminonaphtholsulfosäure, diazotiert u. vereinigt mit Acetessigaryliden, Arylpyrazolonen oder Methylketolen. Die Farbstoffe färben Baumwolle grau- bis blaugrün u. grün. Man vereinigt diazotiertes o-Toluidin mit 1-Naphthylamin-6-sulfosäure, diazotiert u. vereinigt mit 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure, nach abermaligem Diazotieren kuppelt man Acetessigsäureanilid; der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle lichtecht grün. Verwendet man an Stelle des Acetessigsäureanilids Phenylmethylpyrazolon, so erhält man einen dunkler färbenden Farbstoff. Ersetzt man das o-Toluidin durch die p-Sulfanilsäure, so erhält man einen etwas bläulichiger, aber lebhafter färbenden Farbstoff. Verwendet man als Anfangskomponente an Stelle des o-Toluidins die 1,4-Naphthionsäure, so erhält man einen etwas gelbstichig grün, aber lebhafter färbenden Farbstoff. An Stelle des o-Toluidins kann man noch o-Chloranilin, 1-Naphthylamin, 2-Naphthylamin-4,8-disulfosäure, 1-Naphthylamin-5-sulfosäure verwenden. (A. P. 1 716 063 vom 22/10. 1925, ausg. 4/6. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Klaus Weinand**, Köln-Flittard), *Darstellung von Farbstoffen der Anthrachinonreihe*. (D. R. P. 485 521 Kl. 22 b vom 19/5. 1927, ausg. 31/10. 1929. Zus. u. D. R. P. 456 114; C. 1928. I. 1720. — C. 1928. II. 1390 [E. P. 290 636].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reinigen von Halogenanthronfarbstoffen*. Man behandelt Halogenanthrone mit H_2SO_4 von 80—95%, hierbei bildet sich wahrscheinlich ein Oxoniumsulfat, das sich in violett-schwarzen Krystallen abscheidet u. dann mit W. zersetzt wird. Die Reinigung des Farbstoffes kann auch mit seiner Herst. verbunden werden, indem man Anthanthron in H_2SO_4 oder rauchender H_2SO_4 halogeniert u. dann die H_2SO_4 verd. Die gereinigten Farbstoffe liefern sehr klare Färbungen. (E. P. 316 149 vom 23/7. 1929, Auszug veröff. 18/9. 1929. Prior. 23/7. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Küpenfarbstoffen*. (Vgl. D. R. P. 481 450; C. 1929. II. 2381.) Man behandelt Nitro-dibenzanthrone oder -isodibenzanthrone mit alkal. oder schwach alkalischen Mitteln erforderlichenfalls in Ggw. von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln oder Katalysatoren. Durch Kochen von Nitro-dibenzanthron mit Nitrobenzol, K-Acetat u. CuO erhält man einen aus Nitrobenzol in violetten Nadeln krystallisierenden Farbstoff, der Baumwolle aus der Küpe in chlorlechten graublauen Tönen färbt. Erhitzt man Tetrabromnitro-dibenzanthron mit Nitrobenzol, K_2CO_3 , so erhält man ebenfalls einen graublauen Farbstoff. Nitroisodibenzanthron gibt beim Erhitzen in Nitrobenzol mit K-Acetat, CuO , einen graublau färbenden Küpenfarbstoff. Einen grau färbenden Farbstoff erhält man durch Erhitzen von Nitro-dibenzanthron bis in die Nähe des F. (F. P. 663 174 vom 30/10. 1928, ausg. 17/8. 1929. D. Prior. 7/11. 1927, 27/1. u. 7/8. 1928.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Küpenfarbstoffe der Pyanthronreihe*. Man kondensiert Trichlorpyranthron mit Phenol, Guajakol oder Dibrompyranthron mit Gua'akol in Ggw. von Alkalien. Die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe rot, bordeauxrot bzw. rotbraun. (Schwz. PP. 128 007 vom 1/4. 1927, ausg. 1/10. 1928; 128 648 u. 128 649 [Zus.-PP.] vom 1/4. 1927, ausg. 1/11. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Naphthazarinfarbstoffe*. Man behandelt die aus 1,8- oder 1,5-Dinitronaphthalin durch Red. erhältlichen Zwischenprodd. mit aliphat. Aldehyden, wie CH₃O, Acetaldehyd, Aldol usw. Die erhaltenen Kondensationsprodd. sind unl. in W., wl. in organ. Fl. Sie dienen als Farbpigmente für Ölfarben oder Nitrocelluloselacke, als Spritfarbstoffe in der Lithographie u. in der Tapetenherst. (E. P. 316 950 vom 6/8. 1929, Auszug veröff. 2/10. 1929. Prior. 4/8. 1928.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von indigoideen Farbstoffen*. Man kondensiert reaktionsfähige Isatin- α -derivv. mit einem N-substituierten Oxybenzocarbolderiv. oder seinen Homologen, Analogen oder Substitutionsprodd. Das Kondensationsprod. aus *N-Methyl-1,2-(1'-oxybenzo)-carbazol* u. *Isatin- α -anilid* in Ggw. von Essigsäureanhydrid färbt Wolle u. Baumwolle aus der Küpe schwarz. Wegen seiner großen Verwandtschaft zur Faser eignet er sich besonders zum Drucken. (E. P. 316 099 vom 22/7. 1929, Auszug veröff. 18/9. 1929. Prior. 21/7. 1928.)

FRANZ.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

A. Bresser, *Kollodiumdeckfarben*. Vf. bespricht eine Reihe der für die Herst. von *Celluloselacken* gebräuchlichen Lösungsmittel u. deren physiolog. Eigg. sowie ihre Verwendung zur Herst. von pigmentierten Lacken. (Kunststoffe 19. 227—29. Okt. 1929. Berlin.)

SIEBERT.

Hercules Powder Co., Wilmington, übert. von: **Irvin W. Humphrey**, Wharton, V. St. A., *Reinigen von Harz*, indem man das Harz löst u. die Farbstoffe mit *Anilin* ausschüttelt. — Z. B. vermischt man 1000 ccm Gasolin, die 15 Gew.-% Harz enthalten, mit 125 ccm Anilin, läßt bei tiefer Temp., z. B. 0°, absitzen, trennt die Schichten u. erhält nach Abdest. des Gasolins ca. 78% der angewandten Harzmenge. Ein solches Harz ergibt eine Harzseife, die sich nur wenig verfärbt. (A. P. 1 715 083 vom 28/7. 1926, ausg. 28/5. 1929.)

SARRE.

Hercules Powder Co., Wilmington, übert. von: **Harry E. Kaiser** und **Roy S. Hancock**, Kenvil, V. St. A., *Reinigen von Harz*, indem man das Harz löst u. die Farbstoffe mit *Furanalkohol* ausschüttelt. (Vgl. A. P. 1 715 083 vorst. Ref.) (A. P. 1 715 084 vom 18/8. 1926, ausg. 28/5. 1929.)

SARRE.

Hercules Powder Co., Wilmington, übert. von: **Harry E. Kaiser** und **Roy S. Hancock**, Kenvil, V. St. A., *Hochwertiges Baumharz*, das mittels *Furfurol* von denjenigen Bestandteilen befreit ist, die sich an der Luft oder durch Alkali verfärben, u. das eine opt. Drehung von +1° bis +10° aufweist. Dies erreicht man dadurch, daß man das Harz löst u. die Farbstoffe mit *Furfurol* ausschüttelt. (Vgl. A. P. 1 715 083 u. 1 715 084 vorst. Ref.) (A. P. 1 715 085 vom 6/3. 1926, ausg. 28/5. 1929.)

SARRE.

Hercules Powder Co., Wilmington, übert. von: **Irvin W. Humphrey**, Wharton, V. St. A., *Reinigen von Harz*, indem man das Harz löst u. die Farbstoffe mit *Chlorhydrinen*, z. B. *Äthylchlorhydrin*, ausschüttelt. (Vgl. A. P. 1 715 083—085 vorst. Ref.) (A. P. 1 715 086 vom 23/8. 1926, ausg. 28/5. 1929.)

SARRE.

Hercules Powder Co., übert. von: **George M. Norman**, Wilmington, V. St. A., *Reinigen von Harz*, indem man das Harz löst u. die Farbstoffe mit *fl. SO₂* unter Druck ausschüttelt. (Vgl. A. P. 1 715 083—086 vorst. Ref.) (A. P. 1 715 087 vom 25/9. 1926, ausg. 28/5. 1929.)

SARRE.

Hercules Powder Co., Wilmington, übert. von: **Harry E. Kaiser** und **Roy S. Hancock**, Kenvil, V. St. A., *Reinigen von Harz*, indem man das Harz löst u. die Farbstoffe mit einem organ. Lösungsm. ausschüttelt, das die Farbstoffe leicht löst u. bei gewöhnlicher Temp. mit dem Harzlösungsm. unmischbar ist. — Z. B. gebraucht man als Lösungsm. für das Harz *PAc.*, *Naphtha*, *Gasolin*, *Kerosen* usw., als Lösungsmm. für die Farbstoffe *Furfurol*, *Furanalkohol*, *Anilin*, *fl. SO₂*, *Phenol*, *Chlorhydrine*, z. B. *Äthylchlorhydrin*, u. äquivalente Fl. (Vgl. A. P. 1 715 083—087 vorst. Ref.) (A. P. 1 715 088 vom 8/6. 1928, ausg. 28/5. 1929.)

SARRE.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, Connecticut, übert. von: **Iwan Ostromislensky** und **Morris G. Shepard**, New York, *Herstellung von homogenen Massen aus polymerisiertem Styrol*. Man erhitzt eine Mischung von 5 Teilen unpolymerisiertem fl. Styrol mit 95 Teilen eines nicht homogenen durchsichtigen polymerisierten Styrols unter Rückfluß 3 Stdn. auf 180°, man erhält ein homogenes polymerisiertes Styrol. (A. P. 1 683 401 vom 7/5. 1924, ausg. 4/9. 1928.)

FRANZ.

Alexandre Cogordan, Seine, Frankreich, *Gegenstände aus Kunstharzen*. Man trinkt graue Pappe, Holzschliff usw. mit synthet. Harzen, legt mehrere Schichten übereinander u. erwärmt dann unter Druck. (F. P. 657 665 vom 30/11. 1927, ausg. 25/5. 1929.) FRANZ.

Wilhelm Schmidding, Keulen-Mannsfeld, Holland, *Einrichtung zur Herstellung von Holzöllacken*, bestehend aus 3 übereinander angebrachten, miteinander durch Leitungen verbundenen Kesseln, von denen der mittelste für das Erhitzen des Holzöls, der oberste für das Erhitzen der Zusatzstoffe u. der unterste für das Vermischen von Holzöl u. Zusatzstoffen bestimmt ist. Die 3 Kessel besitzen Ableitungen für die beim Erhitzen der Öle sich entwickelnden Dämpfe, die durch einen Ventilator abgesaugt werden können. (Holl. P. 19 892 vom 26/2. 1927, ausg. 15/5. 1929.) THIEL.

Georg Fey & Co., St. Margrethen, Schweiz, *Celluloseesterkombinationslacke*, dad. gek., daß man eine in A. I. Nitrocellulose verwendet. — Z. B. mischt man eine Lsg. von 6 Teilen Acetylcellulose in 80 Teilen Methylglykol mit einer Lsg. von 6 Teilen alkoh.-l. Kollodiumwolle in 80 Teilen A. u. 20 Teilen Methylglykol. (Schwz. P. 132 923 vom 13/1. 1928, ausg. 16/7. 1929. D. Prior. 22/2. 1927.) SARRE.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **W. E. Lawson**, Wilmington (Delaware), *Herstellung von Estern von Ätheralkoholen*. Zweibas. Carbon-säuren oder deren Anhydride werden mit Äthern von aliphat. mehrwertigen Alkoholen verestert, wobei sich neutrale oder saure Ester bilden. Die sauren Ester werden eventl. mit einwertigen Alkoholen oder mit einem Ätheralkohol verestert. — Äquimol. Mengen von Phthalsäureanhydrid u. Glycerinmonoäthyläther werden auf 140° erhitzt u. dabei der saure Phthalsäuremonoäthylester erhalten. Durch Erhitzen dieses sauren Esters mit Butylalkohol wird der neutrale Phthalsäure-butyl-monoäthylester erhalten. In gleicher Weise wird aus 1 Mol. Phthalsäureanhydrid u. 2 Moll. Monoäthylin (Glycerinmonoäthyläther) der neutrale Phthalsäurediäthylester erhalten — oder aus Phthalsäureanhydrid u. Glycerinmonobenzyläther der saure Phthalsäuremonobenzylester, der mit Butylalkohol weiter verestert den Phthalsäurebutylmonobenzylester liefert. Ähnliche Ester werden hergestellt aus Oxyphtalsäuren, Oxalsäure u. Bernsteinsäure u. aus Monoalkyl-, Monoaryl-, Dialkyl- u. Diaryläthern des Glycerins, des Pentaerythrits, des Mannits oder des Sorbits. Die Prodd. dienen als Lösungsm. u. Plastifizierungsmittel für Cellulosederivv. (E. P. 316 324 vom 27/7. 1929, Auszug voröf. 18/9. 1929. Prior. 27/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

Park Chemical Co., übert. von: **Joseph N. Bourg und Wesley A. Richards**, Detroit, Michigan, *Herstellung eines Anstrich- und Lackentfernungsmittels*, bestehend aus 28% Kerosin, 28% W., 42% Bimssteinpulver o. dgl., u. 2% Seife. (A. P. 1 731 608 vom 27/4. 1925, ausg. 15/10. 1929.) M. F. MÜLLER.

Chadeloid Chemical Co., New York, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, *Lack- und Anstrichentfernungsmittel*, bestehend aus Essigsäureäthylester, dem wenige % eines nicht verseifbaren Waxes u. evtl. Nitrocellulose zugesetzt wurden — oder bestehend aus Wachs, einem Wachslösungsm., wie Essigsäureäthylester, u. einem Wachsfällmittel, wie Aceton oder Verb. mit alkoh. Hydroxylgruppe — oder aus einem Gemisch von Essigester u. Bzl., z. B. 90:10, u. wenigen % Paraffinwachs u. evtl. Nitrocellulose. (Can. PP. 272 161, 272 162, 272 163 vom 7/1. 1927, ausg. 5/7. 1927.) M. F. MÜLLER.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Rudolf Hase, Hannover-Kirchrode, *Vorrichtung zur Messung der Temperatur von sich bewegendem zähflüssigen Substanzen*, dad. gek., daß das temp.-empfindliche Organ entweder allein oder zusammen mit seinem Träger schneidenartig geformt ist. — Der App. ist zur Temp.-Messung von Rohgummi, der zwischen eisernen, beheizten Walzen (Kalandern) einem Knetprozeß unterworfen wird, besonders geeignet. Das Instrument durchschneidet den Gummi, während er an ihm vorbeibewegt wird. Wenn ein Thermoelement zur Feststellung der Temp. verwendet wird, so kann der Draht auf der kreisförmig gebogenen Schneide aufgelegt sein. (D. R. P. 481 635 Kl. 42i vom 1/9. 1927, ausg. 27. 8. 1929.) HEINE.

Toto Co., Ltd., J. L. Buchanan und S. P. Schotz, London, *Abscheiden von Kautschuk aus Kautschukmilch auf elektrischem Wege*. Man versetzt Kautschukmilch mit einem nach E. P. 229 002 erhältlichen Extrakt von Sulfitcelluloseablauge. Man kann der Kautschukmilch ferner NH₄-Persulfat, -Sulfat, Salze der Polythionsäuren,

Viscose, Schwefel, Füllstoffe, ZnO usw. zusetzen; die Anode kann schwach mit Graphit überzogen werden. (E. P. 316 924 vom 5/5. 1928, ausg. 5/9. 1929.) FRANZ.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, Connecticut, übert. von: **John Mc Gavack**, Jackson Heights, New York, *Verbessern der Haltbarkeit von wäßrigen Kautschukemulsionen*. Man versetzt Kautschukmilch mit einem Lösungsm. für Harze, das Kautschuk nicht löst, wie einwertige Alkohole oder Aceton u. seine Homologe. (A. P. 1 730 518 vom 15/3. 1927, ausg. 8/10. 1929.) FRANZ.

Anode Rubber Co., Ltd., London, *Herstellung eines Zusatzstoffe enthaltenden Konzentrates aus wäßrigen Dispersionen kautschukartiger Stoffe*. Man setzt der Kautschukmilch vor oder während des Einengens die Zusatzstoffe zu; die Vulkanisationsbeschleuniger werden zweckmäßig erst nach dem Konzentrieren zugegeben. Die Zusatzstoffe können vor dem Zugeben in W. dispergiert werden. Als Stabilisierungsmittel setzt man der Kautschukmilch neben dem Ammoniak, das während des Einengens verdampft, 0,5—1% eines festen Ätzalkalis zu, ferner kann man der Kautschukmilch noch Schutzkolloide zusetzen. Vor dem Konzentrieren kann man der Kautschukmilch schädlich wirkende Stoffe, wie Zucker, Salze, Eiweißstoffe, durch Dialyse oder Schleudern entziehen. Die erhaltenen Konzentrate dienen zur Herst. von Kautschukgegenständen durch Streichen, Tauchen usw. (Schwz. P. 133 207 vom 12/11. 1927, ausg. 1/8. 1929. E. Prior. 13/11. 1926, 10/3. 1927 u. 8/9. 1927.) FRANZ.

United Products Corp. of America, Delaware, übert. von: **Arthur Biddle**, Trenton, New Jersey, *Kautschukmischungen*. Man vermischt Kautschukmilch mit Kohlenhydraten, wie Tapiokamehl, W. u. Kalk; die Mischung dient zur Herst. von *Isoliermitteln, Klebstoffen, Anstrichmassen* usw. (A. P. 1 722 553 vom 16/6. 1924, ausg. 30/7. 1929.) FRANZ.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: **Herbert A. Winkelmann**, Akron, Ohio, *Herstellung von Kautschukmischungen*. Man vermischt zerkleinerten vulkanisierten Kautschuk mit Rohkautschuk u. Fichtenholzteer u. läßt hierauf eine Sulfonsäure oder H₂SO₄ einwirken. Man vermischt z. B. 90 Teile zerkleinerten vulkanisierten Kautschuk mit 10 Teilen Rohkautschuk auf einer Mischvorr., gibt dann 50 Teile Fichtenholzteer u. hierauf 15 Gewichtsteile p-Toluolsulfochlorid u. 2 Teile H₂SO₄ zu. Die Mischung wird erhitzt, bis eine exotherme Reaktion eintritt. Man erhält ein in der Wärme plast. Prod., das ein hohes elektr. Isoliervermögen besitzt. Es dient zur Herst. von *Isoliermitteln, Schallplatten* usw. (A. P. 1 716 474 vom 1/6. 1925, ausg. 11/6. 1929.) FR.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: **William C. Geer**, New Rochelle, New York und **Harry L. Fisher**, Leonia, New Jersey, *Herstellung von Kautschukmischungen*. Man vermischt die aus gereinigtem Rohkautschuk durch Behandeln mit aromat. Sulfonsäuren oder ihren Chloriden erhaltlichen Umwandlungsprodd. nach dem Auswaschen mit plast. machenden Stoffen, wie Japanwachs, Montanwachs, Paraffin, Paraffinöl, Mineralöl, Naphthalin usw. Die Prodd., die nur ein geringes Adsorptionsvermögen für W. besitzen, sollen als elektr. Isoliermittel verwendet werden. (A. P. 1 731 849 vom 20/5. 1924, ausg. 15/10. 1929.) FRANZ.

Edmond Draullette, Paris, Frankreich, *Kautschukmischungen für die Herstellung von Pflastersteinen*. Man vermischt 20—40% Weichkautschukabfälle mit 65—25% Hartkautschukabfällen u. 15—35% der bei der Reinigung von pflanzlichen, tier. oder mineral. Fetten abfallenden Rückstände bei etwa 120—125°; hierzu gibt man Schwefel u. Mineralstoffe, wie Sand, Porphyr usw., formt u. vulkanisiert. (A. P. 1 728 990 vom 4/1. 1924, ausg. 24/9. 1929.) FRANZ.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, Connecticut, übert. von: **Merwyn C. Teague**, Jackson Heights, New York, *Herstellung von Fußbodenbelag aus Kautschuk*. Man bringt auf einen Zementfußboden vor dem Erhärten eine wss. Dispersion von Kautschuk, Kautschukmilch, der eine Polarverb. zugesetzt ist, auf u. vulkanisiert erforderlichenfalls. Man vermischt z. B. Kautschukmilch mit gemahlenem Stein, weißer Pigmentfarbe, ZnO, Montanwachs, Ammoniumcaseinat, Karayaharz, Schwefel, Zn-Dimethylaminodithiocarbamat u. sulfoniertes Ricinusöl, letzteres kann auch durch eine andere Polarverb. ersetzt werden. Man kann diese Kautschukmischung auch auf geformte Zementplatten aufbringen u. dann gegebenenfalls verschieden gefärbte Platten zum Belegen der Fußböden verwenden. (A. P. 1 705 273 vom 22/4. 1925, ausg. 12/3. 1929.) FRANZ.

Henri Pierre Jean van Deth, Seine, Frankreich, *Kautschukmassen für die Herstellung von Radreifen*. Man verwendet Kautschukmischungen denen Siliciumcarbid,

Korund oder andere das Gleiten verhütende Stoffe zugesetzt sind. (F. P. 655 105 vom 18/10. 1927, ausg. 15/4. 1929.) FRANZ.

Rubber Service Laboratories Co., Akron, übert. von: **Clayton Olin North**, Tallmadge Township, und **Chester William Christensen**, Akron, Ohio, *Vulkanisieren von Kautschuk*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man die Einw.-Prodd. aus Aldehyden auf die Kondensationsprodd. aus Aminen u. Aldehyden. Man erhält diese Verb., indem man 1 Mol. Anilin mit 1 Mol. Crotonaldehyd auf dem W.-Bade erwärmt u. das gebildete W. entfernt, z. B. durch Erwärmen auf 110°; hierauf gibt man 1 Mol. desselben oder eines anderen Aldehyds zu u. erwärmt. Den Kautschukmischungen setzt man etwa 1% des Beschleunigers zu. (A. P. 1 726 713 vom 19/5. 1924, ausg. 3/9. 1929.) FRANZ.

Théodore Dürst, Seine, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zum Vulkanisieren von Kautschuk*. Beim Vulkanisieren von Kautschuk mit h. Gasen unter Druck wird die Wiedererwärmung durch raschen Umlauf in einem geschlossenen Kreislauf bewirkt. Die Vorr. besteht aus einem geschlossenen heizbaren Gefäß, das mit einer Heizvorr. für die Luft in Verb. steht. (F. P. 661 190 vom 16/1. 1928, ausg. 22/7. 1929.) FRANZ.

Rubber Service Laboratories Co., Akron, Ohio, und **W. Scott**, Nitro, West Virginia, V. St. A., *Beschleunigen der Vulkanisation von Kautschuk*. Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man die Einw.-Prodd. aus 2,4-Dinitrochlorbenzol mit *Mercaptoarylthiazolen*, ihren Alkalisalzen od. dgl., z. B. das K-Salz des Mercapto-benzthiazols; man kann die Verb. allein oder in Verb. mit org. beschleunigend wirkenden Aminen anwenden. Die Beschleuniger sind bei niedriger Temp. nicht wirksam, sie verursachen daher kein Anvulkanisieren. (E. P. 316 932 vom 31/5. 1929, Auszug veröff. 2/10. 1929. Prior. 6/8. 1928.) FRANZ.

Soc. Anon.: Société Française de Produits Aromatiques, Anciens Établissements Gattefosse und Maurice genannt **René Gattefosse**, Rhône, Frankreich, *Wiedergewinnen von Kautschuk*. Man behandelt Abfälle von vulkanisiertem Kautschuk mit Estern von höheren Fettsäuren, entfernt den Ester teilweise durch Waschen mit einem Lösungsm. u. verseift den Rest durch Behandeln mit Alkalien. (F. P. 649 726 vom 19/7. 1927, ausg. 27/12. 1928.) FRANZ.

H. A. Morton, Akron, Ohio, *Verbessern der Alterungseigenschaften von vulkanisiertem Kautschuk*. Man setzt den Kautschukmischungen hydrierte Glyoxaline, insbesondere substituierte Dihydroglyoxaline oder Tetrahydroglyoxaline oder ihre Salze, mit Ausnahme der der starken Säuren, zu. Die Tetrahydroglyoxalinderiv. erhält man durch Einw. von Aldehyden, die Thiotetrahydroglyoxaline durch Einw. von CS₂ auf die entsprechenden 1,2-Diaminoäthanderiv. Durch Erhitzen von 1,2-Di-(phenylamino)-äthan mit Formaldehyd erhält man 1,3-Diphenyltetrahydroglyoxalin, durch Erhitzen mit Butyraldehyd in A. unter Rückfluß erhält man 1,3-Diphenyl-2-propyltetrahydroglyoxalin. In ähnlicher Weise kann man 2,4,5-Trifuryldihydroglyoxalin, 1,3-Di-1-naphthyl-, 1,3-Di-p-tolyl-2-phenyl-, 1,3-Diphenyl-2-propenyl-, 1,3-Di-p-tolyl-2-methyl-, 1 Phenyl-3-xylyl-2-thio- u. 1,3-Di-β-naphthyl-2-phenyl-4-methyltetrahydroglyoxalin herstellen. Man kann diese Stoffe auch nach der Vulkanisation des Kautschuks durch Tauchen oder Überziehen mit ihren Lsgg. anwenden. (E. P. 315 661 vom 15/7. 1929, Auszug veröff. 11/9. 1929. Prior. 14/7. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Synthetischer Kautschuk*. Man polymerisiert Butadien-KW-stoffe mit Natriumhydrid. Man verrührt fl. Butadien in einem eisernen Druckkessel mit Natriumhydrid bei 30—50°, entfernt das Natriumhydrid aus dem Polymerisationsprod. durch Behandeln mit A. oder durch Lösen des Polymerisationsprod. Man erwärmt eine Mischung von Butadien u. thiophenfreiem Bzl. mit Natriumhydrid auf 30—40° in einem Druckkessel, verdünnt die Rk.-M. mit Aceton u. wäscht das gefällte Polymerisationsprod. mit Aceton u. W. (E. P. 315 356 vom 1/7. 1929, Auszug veröff. 4/9. 1929. Prior. 12/7. 1928.) FRANZ.

Dunlop Rubber Co., Ltd., London, und **G. W. Trobridge**, Fort Dunlop, Birmingham, *Gefärbte und verzierte Kautschukgegenstände*. Zur Herst. der Kautschukgegenstände nach dem Tauchverf., durch Streichen oder Zerstäuben verwendet man Formen oder Unterlagen, die durch Gravieren usw. verziert sind, u. die durch Aufbringen von Farbstoffen gemustert sind. Nach dem Trocknen werden die Kautschukgegenstände auf der Form usw. vulkanisiert. (E. P. 315 814 vom 19/4. 1928, ausg. 15/8. 1929.) FRANZ.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

Giovanni Romeo, *Die Verfälschung der ätherischen Öle der Agrumen einst und jetzt*. Die äth. Öle der Agrumen (Sammelname für Citronen, Orangen, Pomeranzen, Mandarinen etc.) wurden früher vielfach durch Terpentinöl verfälscht. Nachdem die analyt. Methoden die Erkennung von Terpentinöl erleichtert haben, bedient man sich heute als Verfälschungsmittel des Pinens, dem man Citral oder andere Essenzen zusetzt. Die analyt. Erfassung solcher Verfälschungen ist schwierig. (Boll. R. Staz. Ind. Essenze Deriv. Agrumi 4. 30—35. 31/3. 1929. Messina, Februar.) WEISS.

Eberhard Brauer, *Siedeverhalten binärer Gemische von Bestandteilen ätherischer Öle*. Beim Sieden von Gemischen ist eine gegenseitige Beeinflussung der Siedetemp. der Einzelbestandteile von verschiedenen Forschern schon häufig beobachtet worden. Vf. hat diese Abweichungen bei einer Anzahl künstlich hergestellter Riechstoffgemische studiert u. in Tabellen für *Benzylalkohol-Safrol*, *Borneol-Safrol*, *Carvacrol-Carvon*, *Carvacrol-Menthenon*, *Carvacrol-Menthon*, *Carvacrol-Pulegon*, *Cineol-p-Cymol*, *Cineol-Phenol*, *Cineol-Terpineol*, *Citronellol-Eugenol*, *Citronellol-Phenol*, *Citronellol-Safrol*, *Citronellol-Resorcin*, *p-Cymol-Phenol*, *p-Cymol-Terpineol*, *Eugenol-Menthenon*, *Menthenon-Safrol*, *Menthenon-Thymol*, *Safrol-Phenol*, *Safrol-Terpineol* zusammengestellt; die Gegenüberstellung des Mischungsverhältnisses der Siedetemp. bei 10 mm u. der Differenz zwischen den ermittelten Kpp. u. den nach der Mischungsregel aus den beiden Werten berechneten zeigt, daß bei *Cineol-Terpineol* u. *p-Cymol-Terpineol* die größten, bei *Cineol-p-Cymol* u. *Menthenon-Safrol* keine, bzw. sehr geringe Abweichungen stattfinden. Je größer diese sind, desto größer ist die Möglichkeit für die Ausbildung von Minimal- u. Maximal-Kpp., welche insofern prakt. Bedeutung haben, als diese Gemische bei dem betr. Druck durch Dest. nicht getrennt werden können u. sich wie reine Stoffe verhalten. (Ber. Schimmel 1929. Jubil.-Ausg. 151—61. 1/9.) ELLMER.

Theodor Klopfer, *Über terpen- und sesquiterpenfreie ätherische Öle*. Die im Handel als terpen- u. sesquiterpenfrei („tsf“) bezeichneten, eigentlich als kohlenwasserstofffrei zu bezeichnende Öle zeichnen sich durch erhöhte Geruchs- u. Geschmacksintensität, sehr gute Löslichkeit in verd. A. u. in vielen Fällen bessere Haltbarkeit aus. Vf. beschreibt eine Anzahl seltenerer, im Handel befindlicher tsf. Öle. *Baldrianöl tsf.* aus japan. Öl: D_{15} 0,990; $\alpha_D = -20^\circ$; l. in 15 Voll. 60%ig. A.; SZ. 0; EZ. 160. *Basilicumöl tsf.* aus Réunionöl: D_{15} 0,980; $\alpha_D = +1^\circ 30'$; $n_{D20} = 1,52055$; l. in 2,9 Voll. 80%ig. A.; SZ. 0; EZ. 24. *Birkenknospennöl tsf.*: D_{15} 0,980; $\alpha_D = -13^\circ$; l. in 7 Voll. 70%ig. A.; VZ. 46; EZ. nach Acetylierung 190. *Estragonöl tsf.*: D_{15} 0,9754; $\alpha_D =$ schwach rechts; $n_{D20} = 1,52058$; l. in 3 Voll. 80%ig. A. *Fenchelöl tsf.*: D_{15} 0,985; $\alpha_D = +3^\circ$; l. in 5 Voll. 80%ig. A.; E. +17°. *Galbanumöl tsf.*: D_{15} 0,985; $\alpha_D =$ schwach linksdrehend; l. in 4 Voll. 70%ig. A. *Helichrysumöl tsf.*: D_{15} 0,9294; $\alpha_D = +0^\circ 55'$; l. in 5 Voll. 70%ig. A.; SZ. 0; EZ. 150. *Kamillenöl, römisch, tsf.*: D_{15} 0,914; $\alpha_D =$ schwach rechts; l. in 7 Voll. 70%ig. A.; SZ. 0; VZ. 310. *Kiefernadelöl tsf.*: D_{15} 0,960; $\alpha_D = -20^\circ$; l. in 2,5 Voll. 70%ig. A.; Estergeh. = 55% *Bornylacetat*. *Niaouliöl tsf.*: D_{15} 0,937; $\alpha_D =$ schwach links; l. in 7 Voll. 60%ig. A.; SZ. 0; EZ. 16. *Origanumöl tsf.*: D_{15} 0,937; $\alpha_D = -6^\circ$; l. in 6 Voll. 60%ig. A.; *Phenolgeh.* 62%. *Petersiliensamenöl tsf.*: D_{15} 1,125; $\alpha_D = -0^\circ$; l. in 25 Voll. 70%ig. A. *Rainfarnöl tsf.* aus amerikan. Öl: D_{15} 0,932; $\alpha_D = +38^\circ$; l. in 5 Voll. 70%ig. A.; SZ. 0; EZ. 12. *Sandelholz, ostind., tsf.*: fast ident. mit *Santalol*. *Sandelholzzöl, westind., tsf.*: D_{15} 0,985; $\alpha_D = +4^\circ$; l. in 4,5 Voll. 70%ig. A.; SZ. 0; *Amyrolgeh.* 86%. *Sassafrasholzöl tsf.*: D_{15} 1,095; $\alpha_D =$ schwach rechts; l. in 4 Voll. 80%ig. A.; *Safrolgeh.* 90%. *Sternanisöl tsf.*: D_{15} 0,982; $\alpha_D =$ schwach links; l. in 6 Voll. 80%ig. A.; E. +19,6°. *Weinhefenöl tsf.*: D_{15} 0,879; $\alpha_D =$ schwach rechts; l. in 8 Voll. 70%ig. A.; EZ. 274,2. (Ber. Schimmel 1929. Jubil.-Ausg. 167—78. 1/9.)

ELLMER.

—, *Extrait „Jasminblüte“*. Beschreibung der Gewinnung der natürlichen Blütenprodd. u. alte u. neue Rezepte. (Parfums de France 7. 229—37. Sept. 1929.) ELLM.

Heinrich Walbaum und **Anton Rosenthal**, *Über das ätherische Öl der grünen Veilchenblätter*. Zur Aufklärung der Bestandteile eines Blütenduftes kann auch die Unters. der in den anderen Teilen der Pflanze vorhandenen Riechstoffe wertvolle Dienste leisten. Aus 1 kg Veilchenblättereextrakt wurden 30,8 g flüchtiges Öl erhalten, aus welchem durch wiederholte Fraktionierung 10 g eines Öles von charakterist. u. durchdringendem Geruch, D_{15} 0,9038; $n_{D20} = 1,47446$; $\alpha_D = -1^\circ 22'$; SZ. 2,8; VZ. 71,0, gewonnen wurden; dasselbe konnte durch Mikroanalyse seines *Semicarbazons* (F. 158—159) als *Aldehyd* $C_9H_{14}O$ identifiziert werden, der sich mittels AgO zur

Säure C₉H₁₄O₂ oxydieren ließ. Die bei der Oxydation dieser Säure mittels KMnO₄ als Spaltprod. erhaltene Essig- u. Oxalsäure deutete auf ungesätt. Säure mit offener Kette hin. Durch Methylierung mittels Dimethylsulfat wurde der *Methylester*, Kp._s 88 bis 90°; D₁₅ 0,9338; α_D = ±0°; n_{D20} = 1,46191, Geruch ähnlich dem des *Heptylmethylketons*, durch Hydrierung des Esters der *Pelargonsäure-Methylester*, Kp._s 80°; D₁₅ 0,8812; n_{D20} = 1,42355; EZ. 324,8, u. aus diesem durch Erhitzen mit konz. NH₃-Lsg. im zugeschmolzenen Rohr das *Nonanamid* (F. 98°) u. durch Verseifung die *Nonansäure* (Silbersalz) erhalten. Nach den bisherigen Unters.-Ergebnissen entspricht der gefundene Aldehyd einem *Nonadienal*. (Ber. Schimmel 1929. Jubil.-Ausg. 209—18. 1/9.)

ELLMER.

Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal, *Prüfung des Resedaextraktöls auf Schwefelverbindungen*. Aus 30 g wachsaerm Resedaextrakt aus Stengeln, Blättern u. Blüten wurden 0,75 g flüchtigen Öls erhalten; nach der Behandlung dieses Öls mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr bei 200° gab das Oxydationsprod. in saurer Lsg. auf Zusatz von BaCl₂ einen Nd. von BaSO₄. Vff. halten es hiernach, wenn auch nicht für nachgewiesen, so doch für sehr wahrscheinlich, daß das auch in den Wurzeln der Resedapflanze nachgewiesene *Phenyläthylsenföl* auch an der Erzeugung des Reseda Duftes teilnimmt. (Ber. Schimmel 1929. Jubil.-Ausg. 219—21. 1/9.)

ELLMER.

Eduard Gildemeister, *Beitrag zur Geschichte der Analyse der ätherischen Öle*. Vf. zeigt an der Hand von Beispielen aus dem Laboratorium der Firma SCHIMMEL & Co., wie in den letzten Jahrzehnten die Methoden zur Prüfung äth. Öle auf Reinheit u. zum Nachweis von Verfälschungsmitteln immer mehr vervollkommen worden sind. Es werden erwähnt die Prüfungsmethoden von *Cassiaöl*, *Agrumenölen*, *Neroliöl*, *Lavendelöl*, *Rosmarinöl*, *Thymianöl*, *Rosenöl*, *Anis*-, *Sternanis*-, *Fenchelöl*, die Best. von *Alkoholen*, *Esteren*, *Cineol* u. der Nachweis von Cl im *Benzaldehyd*. (Ber. Schimmel 1929. Jubil.-Ausg. 21—34. 1/9.)

ELLMER.

XV. Gärungsgewerbe.

B. Lampe, *Über den Einfluß von Desinfektionsmitteln auf die diastatische Kraft des Weichgutes*. Die Unters., die sich unter Verwendung verschiedener Gerstensorten auf Montanin u. Formalin erstreckten, führten zu dem Ergebnis, daß bei vorschrittmäßiger Bemessung des Desinfektionsmittels als Zusatz zum Weichwasser weder eine Schädigung der Keimfähigkeit, noch eine ungünstige Beeinflussung der diast. Kraft zu befürchten ist. (Ztschr. Spiritusind. 52. 329. 24/10. 1929. Labor. d. Vereins d. Spiritusfabrikanten in Deutschland.)

LUCKOW.

Ernst Szilagyi, *Herstellung des wasserfreien Alkohols direkt aus vergorener Maische*. Der neue Apparat der Distilleries des Deux-Sèvres, konstruiert von E. RICARD, P. SAVARIT u. H. GUINOT ist geeignet, reinen, absol. A. direkt aus der vergorenen Maische (A.-Geh. 6—7%) mit maximalem Dampfverbrauch von 350 kg auf 1 hl absol. A. berechnet, zu gewinnen. In dem Apparat ist die Destilliersäule, die hochgradigen Rohsprit liefert, mit der Entwässerungskolonne verbunden; die vergorene Maische wird vor dem Destillieren ausschließlich mit der aus dem Apparat entfernten Schlempe vorgewärmt. Die hochgradigen A.-Dämpfe werden zur Heizung der Entwässerungskolonne verwendet. (Ztschr. Spiritusind. 52. 199. 20/6. 1929.)

FRIESE.

E. Kielhöfer, *Probe und Untersuchung alter Weine aus dem Besitz des Herzogs von Ratibor*. 1726er Rheinwein, 1783er Rüdesheimer Herz Auslese, 1784er Rheinwein, 1811er Steinwein besaßen noch sehr hohen A.-Geh., sonach stammten alle von gut ausgereiften Trauben. Der älteste Wein hat den höchsten Extraktgeh. Hoch ist der Geh. an P₂O₅ beim 1762er. Alle 4 Weine besitzen wenig SO₂ u. H₂SO₄. Die biolog. Unters. ergab, daß der 1726er steril war, vom 1784er konnten vereinzelte Hefezellen Gärung erzeugen. (Wein u. Rebe 11. 67—76. 1929. Trier, Weinbaulehranst.)

FRIESE.

R. P. Hyac. Vanderyst, *Der Palmwein oder Malafu*. Durch Anschneiden der Falmbäume gewinnen die Eingeborenen einen zuckerhaltigen Saft (80 g Zucker u. mehr pro Liter), der in ungereinigten, daher keimreichen, Kürbisflaschen der Gärung überlassen wird. Die Gärung wird wahrscheinlich durch *S. cerevisiae Meyen* hervorgerufen. Getrunken wird der nur angegorene Palmsaft, der naturgemäß wenig Alkohol enthält, u. der ausgegorene Palmwein, *malafu masata*, der 4—5,5% A. enthält. (Bull. trimestr. Assoc. anc. Elèves Ecole Brass. Univ. Louvain 29. 37—43. März 1929. Kwango, Belg.-Kongo.)

KOLBACH.

J. Alquier, *Nährstoffe und Nährfaktoren des Weines*. Der hohe Wert des Weines für die Ernährung auf Grund seines hohen P-Geh., K-Geh. u. seines Basenüberschusses u. der günstigen Mineralstoffzus. darin wird geschildert. (Rev. Viticulture 71. 261—65. 24/10. 1929.) GROSZFIELD.

Kenji Miyaji, *Über Tyramin als Bestandteil eines japanischen Essigs*. Aus Reissessig wurde ein Gemisch von Bernsteinsäure u. l,p-Oxyphenylmilchsäure erhalten, kein Tyramin, aus Sakékasuessig Bernsteinsäure, wenig l,p-Oxyphenylmilchsäure, kein Tyrosol, aber Tyramin. Der Geh. an Tyramin steigt mit dem Alter des Ausgangsmaterials, das zur Essigfabrikation verwendet wird, u. hat mit der Essiggärung an sich nichts zu tun. Aus Sakékasu werden 2 Stämme B. megaterium de Bary isoliert, die Tyrosin fast quantitativ in Tyramin überzuführen vermögen. (Ztschr. physiol. Chem. 184. 157—62. 1929. Tokio, Univ.) GUGGENHEIM.

J. de Clerck, *Die Messung des Bierschaums*. In Anlehnung an die Methoden von BAKER u. HULTON (Journ. Inst. Brewing 29. 747) u. von RASK (C. 1925. I. 2344) gibt Vf. folgende modifizierte Vorschrift zur Best. des Schaumvermögens von Bier: Die Flasche mit dem zu untersuchenden Bier sowie die zu verwendenden Meßgeräte (Pipette, Meßzylinder) werden auf 10° abgekühlt. Hierauf wird die Pipette von 75 ccm senkrecht in einem Stativ befestigt u. am oberen Ende mit einem Gummischlauch verbunden, der als Mundstück ein Glasrohr trägt. Das Bier wird bis zur Marke angesaugt u. in den Meßzylinder von 250 ccm ausfließen gelassen. Die Fallhöhe beträgt 25 cm. Nachdem alles abgelaufen ist, wird eine Stoppuhr in Tätigkeit gesetzt u. nach 1/2 Minute Bier- u. Schaumhöhe abgelesen. Nach 5 Minuten werden dieselben Ablesungen wiederholt. (Bull. trimestr. Assoc. anc. Elèves Ecole Brass. Univ. Louvain 29. 22—29. März 1929.) KOLBACH.

J. de Clerck, *Titrimetrische Bestimmung der Kohlensäure im Bier*. Die Methode von CANNIZZARO (C. 1924. I. 255) wird in der Weise abgeändert, daß zur Absorption der CO₂ nicht Na₂CO₃, sondern NaOH verwendet wird u. daß bei der Zurücktitration der überschüssigen Natronlauge nicht bis zur Entfärbung des Phenolphthaleins, sondern bis zu einer mit Pufferlsg. vom pH = 8,4 festgelegten Farbe titriert wird. Zur Ausschaltung der durch die Eigenfarbe des Bieres bedingten Fehler wird das WALPOLESche Prinzip angewendet. (Bull. trimestr. Assoc. anc. Elèves Ecole Brass. Univ. Louvain 29. 30—37. März 1929.) KOLBACH.

Gg. Fisselmann, *Zum Nachweis von Obstwein und Traubenwein nach dem Werderschen Sorbitverfahren*. Das Verf. gestattet nach den Verss. des Vf. einen sicheren u. völlig eindeutigen Nachweis von Obstwein in Traubenwein; doch ist die Identifizierung des Sorbitbenzols durch Überführung in die Acetylverb. unerlässlich. Das Verf. ist rasch durchzuführen u. für Reihenverss. vorzüglich geeignet; wenn auch die Erfassung des Sorbits noch nicht quantitativ ist, lassen sich doch wertvolle Schlüsse auf den Grad der Verfälschung ziehen. Dem Traubenwein ist Sorbit ein völlig artfremder Bestandteil. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 20. 217—25. 1929. Speyer, Öffentl. Untersuchungsanst. f. Nahrungs- u. Genußmittel.) GROSZFIELD.

C. von der Heide und K. Hennig, *Zum Nachweis von Obstwein in Traubenwein mit Hilfe des Dibenzalsorbit nach J. Werder*. Vff. prüften die Arbeit von WERDER (vgl. C. 1929. I. 2598) nach u. fanden in jedem Obstwein Sorbit, auch gelang es in Verschnitten, die Zumischung von 5% Obstwein zu Traubenwein nachzuweisen, nach folgendem Verfahren: 100 ccm Wein werden mit 7—10 g akt. Kohle (Weineponit von den SEITZ-Verken, Kreuznach, Kg. 4,50 M.) tüchtig geschüttelt, zum Sieden erhitzt während 3 Min. so gehalten. Man nutsch noch heiß ab u. wäscht die fest zusammengedrückte Kohle mit wenig W. 3—4-mal nach. Das gesamte Filtrat wird unter vermindertem Druck im Wasserbade abdest. (Badtemp. langsam steigend bis 70°). Der farblose Rückstand wird mit 4 Tropfen Benzaldehyd u. 0,8 ccm H₂SO₄ (1 Raumteil konz. H₂SO₄ + 1 W.) versetzt u. 5 Min. lang geschüttelt. Der verschlossene Kolben bleibt dann über Nacht stehen. Nun gibt man allmählich 100 ccm dest. W. zu, wobei Dibenzalsorbit als weißer Nd. zurückbleibt, während der Rückstand von Traubenwein zumeist löslich ist. Der Nd. ist aber unbedingt zu identifizieren. Man saugt ihn deshalb in einen Glasfrittiegel (SCHOTT u. Gen. Nr. 2 oder 3) ab, wäscht sorgfältig mit W. aus, bis das Waschwasser keine H₂SO₄-Rk. mehr gibt. Dann übergießt man den Nd. im Tiegel mit A. u. saugt trocken. Letzteres wiederholt man 2-mal u. verdrängt endlich den A. durch Ä. Der Nd. wird mit Benzol extrahiert, wobei Dibenzalsorbit in Lsg. geht. Das Benzol wird abdest., den Rest entfernt man im Vakuumexsiccator über H₂SO₄ u. wägt den trockenen Nd. Man kristallisiert ihn aus Benzol um u. bestimmt

den F., der bei 162° liegt. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 57. 240—41. Febr.-März. 1929. Geisenheim a. Rh., Weinchem. Versuchsstation.) FRIESE.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Martha M. Kramer, Walter H. Eddy und E. F. Kohman, Vitamine in eingekochten Lebensmitteln. VIII. *Haushaltseinkochung gegenüber gewerblicher Einkochung in ihrer Wirkung auf Vitamingehalte von Birnen.* (VI. vgl. C. 1928. I. 2958.) Kiefferbirnen u. Barlettbirnen entsprechen im Vitamingeh. nahezu den Äpfeln. Gegenüber der Haushaltseinkochung, bei der sie nach der üblichen Offenkesselmethode völlig u. bei der Kaltpackmethode nahezu zerstört werden, bedingte die Fabrikeinkochung von noch harten u. grünen Birnen keinen merklichen C-Verlust, wenn O₂ dabei in geeigneter Weise genügend entfernt war; sonst Verluste von etwa 50% des Vitamins. Bei reifen Früchten war der Vitamingeh. bedeutend geringer wahrscheinlich infolge von Reifungsvorgängen. — Barlettbirnen enthalten nur wenig Vitamin A u. B. (Ind. engin. Chem. 21. 859—61. Sept. 1929. Kansas State Agricultural Coll.) GROSZFELD.

Curt Fiedler, Das Problem des Eindickens von Fruchtsäften. Eine möglichst weitgehende Eindickung von Fruchtsäften ist aus prakt. Gründen anzustreben. Eine Schwierigkeit bedeutet es, daß Fruchtsäfte, wenn sie über 100° erhitzt werden, durch Zers. der Proteine einen widerlichen Geschmack annehmen; außerdem teilt sich der Geschmack des Metalls, in dem die Operation vorgenommen wird, bei hohen Temp. auch leicht den eingedickten Säften mit. Vermieden werden diese Übelstände, wenn man den Saft unter Vakuum im W.-Bad erhitzt, die Oberfläche des Gefäßes vergrößert u. mit Furchen versieht u. das zu konzentrierende Gut langsam über diese Oberfläche fließen läßt. Sehr günstig ist der Ersatz von Metallgefäßen durch Emaillegefäße. Die genannten Vorr. eignen sich auch zur Herst. von pulverförmigen Fruchtextrakten. (Boll. R. Staz. Ind. Essenze Deriv. Agrumi 4. 61—64. 30/6. 1929.) WEISS.

Otto Wille, Über den Jodgehalt deutscher Seefische und Seefischprodukte. Zur Best. des J diente die Methode von v. FELLEBERG in der Modifikation von LUNDE. Es ergab sich, daß die J-Werte der einzelnen Fischgattungen ziemlichen Schwankungen unterworfen sind, die im wesentlichen von der Ernährung, der Geschlechtsreife, dem Geschlecht, dem Gewicht u. der Länge abhängen. Beispielsweise enthält der Schellfisch 18,63, der Seelachs 13,79, die Scholle 2,03 u. der Hering 2,06 mg J pro kg Trockensubstanz. In Fischkonserven wurden gefunden: Im Salzhering 3,00, im Bismarckhering 0,77, im Brathering 1,25, im geräucherten Schellfisch 7,13, im Lachs in Öl 5,78, in Klippfisch aus Seelachs, gewässert 5,16 u. im Aal in Gelee 1,77 mg J pro kg. Trockensubstanz. Der Durchschnitts-J-Geh. im Dorschfischmehl betrug 8,13 mg J pro kg Trockensubstanz. (Fischwirtschaft 5. 115—17. Wesermünde. Aug.) FRANK.

Hubert Bradford Vickery und George W. Pucher, Die Bestimmung des freien Nicotins im Tabak. Die scheinbaren Dissoziationskonstanten des Nicotins. Vff. bestimmen elektrometr. die Dissoziationskonst. des Nicotins bei 20°. $pK'_{a1} = 3,22$, $pK'_{a2} = 8,11$. Aus der Titrationskurve (vgl. Original) berechnen Vff. den Geh. einer Lsg. vom bestimmten pH an freiem Nicotin (Kurve im Original). Das Verf. gestattet die Best. des freien Nicotins in Tabakextrakten u. kann zur Wertbest. des Tabaks verwendet werden. Die Methode arbeitet schneller u. genauer als das bisher angewendete Dest.-Verf. (Journ. biol. Chemistry 84. 233—41. 1929. New Haven, Agricultural Experiment Station.) OHLE.

J. Straub, Santpoort, Holland, Bleichen von Mehl. Mehl oder andere Müllereiprod. werden mit einer kleinen Menge einer fl. Mischung von organ. Peroxyden oder fl. Diaroylperoxyden gemischt, welche dem Mehl keinen merklichen Geruch verleihen. Die Peroxyde können auch in krystallin. Zustand zugesetzt u. hierauf mit Stoffen, die ihren F. erniedrigen, gegebenenfalls durch Erwärmen verflüssigt werden. Die Verteilung kann auch durch Versprühen einer Emulsion der fl. Peroxyde in Schutzkolloide, NH₄-Salze u. organ. Basen enthaltendem W. auch durch Zumischen einer trockenen Mischung der Peroxyde mit Kieselgur oder Stärke bewirkt werden. Bei gewöhnlicher Temp. feste Peroxyde werden mit Stoffen, die mit ihnen unterkühlte Lsgg. bilden (Benzoesäureanhydrid, Benzophenon), vermischt. (E. P. 309 119 vom 11/12. 1928. Auszug veröff. 29/5. 1929. Prior. 5/4. 1928.) ALTPETER.

Laucks Laboratories, Inc., übert. von: Irving F. Laucks, Harry P. Banks und Hugh F. Rippey, Seattle, V. St. A., Reinigen und Präparieren von Früchten für

Lagerung und Markt. Man besprengt die Früchte, z. B. Äpfel, mit einer 1—10⁰/g. Lsg. von Na₃PO₄. (A. P. 1 732 816 vom 11/10. 1926, ausg. 22/10. 1929.) SCHÜTZ.

Brogdex Co., Los Angeles, V. St. A., *Präparieren frischer Früchte für den Markt.* Man überzieht die Oberfläche von Früchten, z. B. Äpfeln, mit einem für Insekten giftigen Mittel, z. B. einer *Arsenverb.*, u. entfernt die Schicht von den Früchten, indem man sie mit einer alkal., CuSO₄ nicht enthaltenden Lsg. wäscht. Darauf werden die Früchte mit einer geringen Menge von öligem Material abgerieben, um sie mit einer dünnen Schutzschicht zu überziehen. (Aust. P. 13 038/1928 vom 30/4. 1928, ausg. 28/5. 1929. A. Prior. 6/5. 1927.) SCHÜTZ.

Postum Co., Inc., New York, V. St. A., *Kakaopräparate.* Kakaobohnen werden im rotierenden Zylinder mit über 1/4 ihres Gewichtes kochenden W. bei 120—130° F. 20 Min. geschüttelt, worauf sie in demselben Gefäß bei 160—170° F. 1/2 Stde. unter vermindertem Druck erhitzt werden, um den W.-Geh. auf 1—2⁰/o herunterzusetzen. Darauf folgt Erhitzen auf 223—228° F., um die letzten Spuren von W. zu entfernen u. das Aroma der Bohnen zu entwickeln. Die Bohnen werden nun schnell auf Zimmer-temp. abgekühlt u. zerkleinert u. in Emulsionsform gebracht. Die Kakaofl. kann dann in üblicher Weise auf Schokolade verarbeitet werden. (E. P. 317 335 vom 10/2. 1928, ausg. 12/9. 1929.) SCHÜTZ.

R. Clauser und L. Lipesey, Budapest, *Mittel und Vorrichtung zur Eierkonservierung.* Eier gelangen nach einem Reinigungsbad (NaOCl u. Sand) zur Trennung der schlechten Eier in eine Fl., v. D. der Frischeier, dann werden sie mit imprägnierenden Stoffen, wie Paraffin, Ceresin, Fettsäuren, Paragummi, Guttapercha bei 50—68° unter 50—100 mm Vakuum erhitzt, dann getrocknet. (Ung. P. 96 796 vom 16/4. 1928, ausg. 1/10. 1929.) KÖNIG.

Cream Processes, Inc., übert. von: *Arthur Lyell Rushton, Merle M. Simpson*, Omaha, und *Herman C. Beckman*, Cedar Lake, V. St. A., *Gewinnung von Butterfett aus saurer Milch.* Man koaguliert zunächst die *Milch* u. führt das käsiges Prod. unter Zusatz von W. in eine Emulsion über, setzt NaOH hinzu, um das Casein zu lösen, worauf das Butterfett bei alkal. Rk. der Lsg. durch Zentrifugieren abgeschieden wird. (A. P. 1 731 869 vom 6/6. 1928, ausg. 15/10. 1929.) SCHÜTZ.

Kraft Walker Cheese Co. Proprietary Ltd., Melbourne, *Käse und Käseprodukte.* Man schneidet *Käse* in kleine Stücke u. führt ihn unter Umrühren u. Erhitzen auf 140—180° F. in eine fl. oder halbfl. Form über, worauf die M. einem Homogenisierungsprozeß in einer Kolloidmühle o. dgl. unterworfen wird. (Aust. P. 13 393/1928 vom 19/5. 1928, ausg. 4/6. 1929.) SCHÜTZ.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

G. L'Abbate, *Neue Systeme zur Extraktion und zur Verwertung der Nebenprodukte.* Vf. beschreibt einen App., in dem das Olivenfruchtfleisch von den Kernen getrennt u. das Öl aus dem Fleisch ausgepreßt wird. Wenn auch auf diese Weise das in den Kernen enthaltene Öl (ca. 0,35⁰/o) verloren geht, so ist dafür das gewonnene Öl reiner, weil in den Kernen meist das minderwertige Öl enthalten ist u. außerdem die zerbrochenen Kerne als Sauerstoffüberträger wirken. Nach Vf. ist daher das mittels des neuen Extraktors gewonnene Öl weniger sauer als das mittels der bisher gebräuchlichen Pressen gewonnene. Verwendungsmöglichkeiten für die Preßrückstände u. die Kerne werden erörtert. (Ind. saponiera 29. 89—90. 1/9. 1929. Brindisi. Juni.) WEISS.

D. R. Paranjpe und P. Ramaswami Ayyar, *Öl aus den Samen von Sapindus trifoliatus L.* Die Samen des Seifenußbaumes sind schwarz, weich, etwas größer als Erdnüsse u. machen ca. 34⁰/o der Gesamtf Frucht aus. Pae.-Extraktion der entschälten Kerne lieferte 44,7⁰/o eines dunkelgelben Öles, das beim Stehen etwas Bodensatz abscheidet u. folgende Kennzahlen hat: D₁₀₀ 0,8540, n_D²⁵ = 1,4764, SZ. 194,1, Jodzahl 58,5, R.-M.-Zahl 1,5, sowie 1,2⁰/o Unverseifbares. Die Gesamtfettsäuren, vom Unverseifbaren befreit, hatten VZ. 195,4, Jodzahl 61,3, Titer 47⁰, Äquivalentgewicht 287. Trennung der Fettsäuren nach TWITCHELL m. folgender Dest. der Methyl ester. Danach ist die Zus. des Öles: Glyceride der *Palmitinsäure* 5,6⁰/o, der *Stearinsäure* 8,5⁰/o, der *n-Eikosansäure* 21,9⁰/o (!), der *Lignocerin säure* 2,5⁰/o, der *Ölsäure* 61,5⁰/o. Das Unverseifbare enthält ca. 30⁰/o eines bei 115—120° schmelzenden Sterins (Mischung von prismat. Nadeln u. hexagonalen Platten). Das Öl ist eine Quelle für *n-Eikosansäure*, die auch synthet. dargestellt wurde (F. 75⁰). (Journ. Indian Inst. Science Serie A 12. 179—84. 1929. Bangalore, Indian Institute of Science.) H. HELLER.

V. Kubelka, J. Wagner und S. Zuravlev, *Zur Bestimmung der Jodzahl*. II. (I. vgl. C. 1929. I. 1285.) Nachdem die Vff. in der 1. Mitt. den Einfluß der Einwaagenhöhe auf die Ergebnisse der Jodzahlmethoden von HANUS, MARGOSCHES u. ROSENMUND untersucht haben, behandeln sie jetzt den Einfluß der Rk.-Zeit. Gegen wechselnde Einw.-Dauer bis zu 1 Stde., also im Bereich der Ausführungsfehler der Best., sind die Methoden von HANUS u. ROSENMUND im Gegensatz zu der von MARGOSCHES ziemlich unempfindlich. Da die HANUSSCHE Methode selbst bei höchsten Jodzahlen weniger empfindlich gegen Überschreitung der üblichen Einwaage ist als die ROSENMUNDSCHE, ist sie von den 3 geprüften Verff. für techn. Zwecke am geeignetsten. Verlängerung der Rk.-Dauer über 1 Stde. hinaus bis zu 24 Stdn. bewirkt infolge Nebenrkk. bei den Methoden von HANUS u. ROSENMUND Schwankungen der Jodzahlen von 5 bis 8%, bei der von MARGOSCHES starke Steigerung der Werte (z. B. bei Ricinusöl von 84 nach 3 Min. Rk.-Zeit auf 183,5 nach 24 Stdn.). Die Schlußfolgerungen der Vff. beziehen sich nur auf verseifbare Fette. Tabellen u. Kurven. (Collegium 1929. 374—85. Brünn, böhm. techn. Hochsch., Institut für Gerbereichemie.) RIETZ.

V. Kubelka, J. Wagner und S. Zuravlev, *Zur Bestimmung der Jodzahl*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Bei Terpentin-, Harz- u. Mineralöl, ferner bei Holzöl, fallen die Resultate wesentlich anders aus. Die ersten drei Öle interessieren besonders wegen ihres Vork. in Gerbereifettgemischen (Emulsionen, Lickern usw.), bei denen die Jodzahlbest. ein noch offenes Problem sind. — Die richtige Jodzahl der *Terpentinöle* dürfte in der Größenordnung der Jodzahl von Pinen (186 bzw. 372 bei Anlagerung von 2 bzw. 4 Halogenatomen) zu suchen sein. In der Literatur finden sich für Balsamterpentinöle je nach der Best.-Methode dementsprechend Angaben um 200 u. 380. Die Vff. zeigen, daß die Einw. der Halogensgg. in 2 Phasen vor sich geht. Bis zu $\frac{1}{2}$ Stde. bei der HANUS-, 3 Stdn. bei der MARGOSCHES- u. ROSENMUND-Methode ist starkes Ansteigen der Jodzahl zu beobachten, danach steigen die Werte nur langsam mit der Verlängerung der Rk.-Zeit. Gegenüber der Norm erhöhte Einwaage bewirkt auffallendes Sinken der Jodzahl. In der ersten Rk.-Phase, auch schon nach der vorschriftsmäßigen Einw.-Dauer, wird nach HANUS etwa der Wert 200, nach ROSENMUND 370 erreicht. Die Jodzahlen nach MARGOSCHES liegen zwischen 230 u. 280. Unters. an reinem α -Pinen bestätigen, daß nach HANUS nur eine Doppelbindung, nach ROSENMUND auch eine zweite abgesätt. wird. Bei Terpentinölen sollte nicht nur die Jodzahlmethode, sondern auch die Einwaage angegeben werden (Rk.-Zeit?). Beim HANUS-Verf. genügt stets die gewöhnliche Einw.-Dauer, beim ROSENMUNDSCHEN empfehlen sich 3 Stdn. — *Harzöle* verhalten sich ähnlich, hier ist aber auch beim ROSENMUND-Verf. der Einfluß der Zeit sehr stark. — Bei einem *Mineralöl* (amerikan. Vaselineöl) zeigt sich geringer Einfl. der Einwaage, bzgl. HANUS u. MARGOSCHES auch der Zeit, während die ROSENMUNDSCHE Methode stetig u. stark mit der Rk.-Dauer steigende Werte gibt. Die Werte nach MARGOSCHES liegen auffallend tief (noch nicht $\frac{1}{10}$ der HANUS- u. ROSENMUND-Zahlen). Auffallend ist die unter den Verss. der Vff. einzig dastehende Abnahme der MARGOSCHES-Werte bei zunehmender Rk.-Zeit. — *Holzöl* verhält sich anders als die gewöhnlichen Fette. Gegen Überschreitung der n. Einwaage ist hier auch die Methode HANUS empfindlich, dem Einfluß der Rk.-Dauer unterliegt sie am stärksten (Methode ROSENMUND am wenigsten). Im Hinblick auf die theoret. Jodzahl von Eläostearinsäure (270) läßt sich feststellen, daß nach HANUS in 15—30 Min. Jodzahlen erreicht werden, die der Absättigung von 2 Doppelbindungen entsprechen; nach 3 Stdn. nähern sich die Werte der Absättigung von 3 Doppelbindungen. Die ROSENMUND-Werte bleiben selbst bis zu 24 Stdn. Rk.-Zeit unterhalb des Äquivalents von 2 Doppelbindungen. Nach MARGOSCHES wird in 15—30 Min. ungefähr das Äquivalent zweier Doppelbindungen erreicht; nach 24 Stdn. ergibt sich z. B. erst die Jodzahl 216. Tabellen u. Kurven. (Collegium 1929. 386—96.) RIETZ.

James H. Beattie, Mc Lean, und Albert M. Jackson, Chevy Chase, V. St. A., *Konservieren von Erdnußbutter*. Man bringt die *Erdnüsse* in luftdicht verschlossene Gefäße, in denen sie der Einw. von Dampf unter Druck u. bei einer Temp. von über 250° F. etwa 5 Min. unterworfen wird. (A. P. 1 731 647 vom 18/5. 1928, ausg. 15/10. 1929.) SCHÜTZ.

C. H. Boehringer Sohn, Deutschland, *Konservieren von Margarine, Butter usw.* (F. P. 662 314 vom 23/1. 1928, ausg. 6/8. 1929. D. Priorr. 24/1. u. 1/8. 1927. — C. 1929. II. 1095 [E. P. 308405].) SCHÜTZ.

Mahlon J. Rentschler, Willoughby, und **William R. Jeavons**, Cleveland Heights, Ohio, *Waschpulver*. Es besteht aus 20 Teilen neutraler Talgseife, 20 Teilen Trinatriumphosphat, 20 Teilen Soda, 20 Teilen NaHCO₃ u. 20 Teilen Glaubersalz. (A. P. 1 707 024 vom 29/5. 1922, ausg. 26/3. 1929.) FRANZ.

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

Walter Moosdorf, *Sammelreferat über die in deutschen Fachzeitschriften erschienene Literatur zur Chemie der Cellulose und der Papier- und Zellstofffabrikation für den Zeitraum vom 1/4. bis 31/12. 1928.* (Technologie u. Chemie d. Papier- u. Zellstoff-Fabrikation 26. 96—102. 113—20. Beilage zu Wchbl. Papierfabr. 60. 3/8. 1929. Darmstadt.) BARZ.

W. G. E. Haussecker, *Einiges über Bambus*. Vf. bespricht an Hand einiger Mikrophotographien den Bambuszellstoff u. daraus hergestellte Papiere. Bambuszellstoff ist ein ziemlich ebenbürtiger Ersatz für Nadelholz Zellstoff. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 629—32. 13/10. 1929. Amsterdam.) BRAUNS.

E. Horváth, *Aufschließung von Maisstengeln mittels Chlorgas*. Verss. über den Aufschluß von Maisstengeln mit Cl u. NaOH gaben folgende Resultate: Bei gleicher Temp. ist die Menge der zum Auslaugen von gehäckselten Maisstengeln verbrauchten NaOH von der Konz. der Lauge u. der Zeit abhängig. Bei $\frac{1}{2}$ —2%ig. NaOH ist die Rk. in 90 Min. beendet. Wenn die gleiche Menge Maisstengel mit gleicher Menge 1- bzw. 2%ig. NaOH unter gleichen Bedingungen ausgelaugt wird, so verbraucht das Prod. bei der nach der Chlorierung erfolgten Auslaugung in demselben Zeitraum beinahe die gleiche Menge NaOH, auch wenn die zur Chlorierung notwendige Chlormenge auf das 8-fache erhöht wird. Es ist jedoch eine Differenz bei dem NaOH-Verbrauch, je nachdem bei dem Vorlaugen dünnere oder konzentriertere Lauge verwendet wurde. Die Ausbeute hängt von dem Ausmaß des Vorlaugens u. Chlorierens, ab. Der Asche- u. Kieselsäuregeh. des Endprod. ist bei allen Verss. fast gleich. Der Ligninverlust steigt bei den Verss., je nach der Intensität des Chlorierens, anfangs rasch an, bleibt dann später ziemlich konstant. Vorteilhaft ist es, zur günstigen Ausnutzung des Cl beim Vorlaugen konzentriertere Lsgg. zu verwenden, denn im letzteren Falle ist mit 0,8g Chlorverwendung bessere Ligninherauslsg. zu erreichen, als bei einer dünneren Lauge mit 4g Cl. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 636—39. 13/10. 1929. Mezőgazdasági-Kutatások 2. 57—72. Budapest, Techn. Hochsch.) BRAUNS.

von Possanner, *Untersuchung über die Abhängigkeit zwischen Mahlgrad, Reißlänge und Luftdurchlässigkeit*. Verss. über die Abhängigkeit zwischen Mahlgrad, Reißlänge u. Luftdurchdringlichkeit mit zwei gebleichten Zellstoffen, deren Resultate in Kurven u. Tabellen zusammengestellt sind, ergaben, daß die Reißlänge mit steigendem Mahlgrad bis zu einem Maximum, das bei 75—80° liegt, steigt, um dann leicht wieder abzufallen; die Luftdurchdringlichkeit wird mit wachsendem Mahlgrad anfangs sehr schnell, dann allmählich immer geringer, u. zwar im viel stärkeren Maße als die Reißlänge steigt. (Papierfabrikant 27. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 645—47. 20/10. 1929. Köthen.) BRAUNS.

C. L. Wagner, *Moderne Wiedergewinnung in Sulfat- und Sodazellstoffbetrieben*. Es wird an einigen Abb. das Natronwiedergewinnungssystem nach WAGNER für Sulfat- u. Sodazellstoffabriken u. seine Vorteile beschrieben. (Paper Trade Journ. 89. Nr. 14. 82—83. 3/10. 1929. New York, N. Y.) BRAUNS.

Robert Peter, *Eindampfungsapparat für Sulfitablauge*. Es wird die Konstruktion u. die Wirkungsweise eines von der Firma ESCHER WYSS u. Co. gebauten Eindampfapp. für Sulfitablauge beschrieben. (Wchbl. Papierfabr. 60. 1300—05. 19/10. 1929.) BRAUNS.

Sigurd Köhler, *Prüfungsmethoden in der Textilindustrie*. Übersicht. (Teknisk Tidskr. 59. 477—80. 28/9. 1929.) WILLSTAEDT.

F. T. Carson, *Kritische Untersuchungen der Methoden zum Messen der Dicke einer Anzahl von Papierblättern*. Bei einer krit. Unters. der allgemeinen Methoden zum Messen der Dicke einer Anzahl Blätter wurde gefunden, daß hauptsächlich die Anwendung verschiedener Drucke bei den einzelnen App. u. die Anwendung einer ungenügenden Anzahl Blätter den Unterschied in den erhaltenen Resultaten verursacht. Auf Grund von verschiedenen vergleichenden Prüfungen wird eine Standard-

methode empfohlen, welche erlaubt, entweder ein Paket Blätter von 0,1 Zoll oder mehr Dicke mit einem Standarddickenmesser oder ein 1 Zoll-Paket bei einem Druck von 5 Pfund pro Quadrat Zoll mit Hilfe von Druckdickenmessern zu messen. Es wird empfohlen, die Resultate als Lagendicke (bulking thickness) oder die Dicke in Hundertstel eines Zolls pro 100 Blattpaket u. die spezif. Dicke oder das Verhältnis der Lagendicke zu dem Standardraumgewicht des gemessenen Papiers anzugeben. (Paper Trade Journ. 89. No. 15. 55—61. 10/10. 1929. Washington, D. C.) BRAUNS.

V. G. Walsh und **E. V. Hayes-Gratze**, London. *Reinigen von Wolle, Haaren, Pelzen* durch Behandeln in der Kälte oder bei Temp. zwischen 15 u. 50° in alkalischem W. mit sulfonierten vegetabil. Ölen, vorzugsweise mit *sulfoniertem Ricinusöl*. Die Wolle usw. kann auch am lebenden Tier gereinigt werden. (E. P. 306 916 vom 28/9. 1927, ausg. 28/3. 1929.) ALTPETER.

General Electric Co., New York, übert. von: **Charles H. Panthen**, Schenectady, New York, *Wasserdichtmachen von Geweben*. Man geht mit dem Gewebe durch eine auf etwa 95° erwärmte Mischung von 100 Teilen eines weichen klebenden Peches u. 7 Teilen eines Mineralöls. Das Verf. eignet sich zum Imprägnieren von schweren Geweben, die zum Verpacken von Maschinen dienen. (A. P. 1729 681 vom 25/6. 1926, ausg. 1/10. 1929.) FRANZ.

Bataafsche Petroleum-Maatschappij, Der Haag, Holland, *Wasserdichte Gewebe*. Man vermischt Kautschuk, regenerierten Kautschuk, Balata, Guttapercha usw. mit Asphalt, Steinkohlenteerpech oder anderen bituminösen Stoffen u. emulgiert die Mischung mit kolloidalem Ton bei 80—85°. Nach dem Verdünnen mit W. vermischt man mit Baumwolle oder anderen Fasern, oder Asbest, formt auf der Papiermaschine zu Schichten u. vulkanisiert gegebenenfalls. (E. P. 315 839 vom 17/7. 1929, Auszug veröff. 11/9. 1929.) FRANZ.

Isadore M. Jacobsohn, Chicago, Illinois, und **Starr Truscott**, Birmingham, Ohio, *Gasdichte Gewebe für Flugzeuge*. Man verwendet hierzu eine Mischung von regenerierter, in einem organ. Lösungsm. dispergierte Cellulose u. Kautschuk. Man erhält diese Mischung durch Vermischen von Viscose mit Kautschukmilch, Einlaufenlassen in dünnem Strahle in Essigsäure, Waschen der erhaltenen koagulierten dünnen Fäden, Trennen von der Fl., Trocknen u. Dispergieren in Bzl. Der Kautschukmilch kann man Beschleuniger, Alterungsschutzmittel usw. zusetzen. (A. P. 1706 294 vom 11/4. 1925, ausg. 19/3. 1929.) FRANZ.

Isadore M. Jacobsohn, Chicago, Illinois, und **Starr Truscott**, Birmingham, Ohio, *Gasdichte Gewebe*. Man verwendet hierzu wss. Lsgg. der Alkalisalze der Celluloseglykolsäure, die man gegebenenfalls mit Kautschukmilch vermischen kann. Nach dem Überziehen des Gewebes mit der Lsg. des Na-Salzes geht man durch eine 2%ig. Essigsäure, wäscht u. behandelt mit einer 10%ig. wss. Glycerinlg. Die *Celluloseglykolsäure* kann man durch Einw. von Chloressigsäure auf Cellulose in Ggw. von Alkali erhalten. (A. P. 1706 295 vom 30/9. 1925, ausg. 19/3. 1929.) FRANZ.

R. M. Ritter, Frankford, V. St. A., *Mottensichermachen*. Man behandelt das Gewebe mit *Alkyl-naphthalinmono- oder -polysulfonsäuren* oder *-sulfonaten*, gegebenenfalls unter Zusatz von *Cr-, Al-, Zn- u. Ti-Salzen*, ferner von *NaF, Na₂SiF₆* oder anderen insektenschädigenden Salzen, entweder in wss. Lsg., oder in organ. Lösungsmm. — Z. B. behandelt man das Gewebe während 15 Min. bei 120° F. mit einer Lsg. von 10 lbs. *Butyl-naphthalinsulfonsäure* u. 4 lbs. *Al₂(SO₄)₃* in 100 Gallonen W., oder mit einer Lsg. von 10 lbs. neutralisierter *Amylnaphthalinsulfonsäure* in 100 Gallonen *Naphtha* während 10 Min. (E. P. 313 043 vom 26/4. 1929, Auszug veröff. 31/7. 1929. Prior. 5/6. 1928.) SARRE.

British Celanese Ltd., London, übert. von: **H. Platt**, Cumberland, Maryland, *Schlichten von organische Cellulosederivate enthaltenden Garnen*. Zum Schlichten von Stoffen, die mit fein dispergierten, in W. unl. Farbstoffen gefärbt sind, verwendet man Leim oder Gelatine enthaltende Schlichten, hierdurch wird die Neigung zum Ausbluten beim Schlichten u. Entschlichten herabgesetzt. Zum Schlichten von Celluloseacetat-seide verwendet man eine Mischung von Gelatine, Glycerin, Ricinusöl, Na-Benzoat, W. u. soviel Soda, daß $pH = 7-7,5$ ist. Nach dem Verweben entschlichtet man durch Behandeln mit W. von 50—70°. (E. P. 315 428 vom 13/7. 1929, Auszug veröff. 4/9. 1929. Prior. 13/7. 1928.) FRANZ.

Carl Dreyfuss, Frankfurt a. M., *Für Veredlungszwecke der Textilindustrie bestimmtes halbares Bad*. Das Bad enthält ein hochsulfuriertes Öl oder Fett, das mindestens 6%

organ. gebundene H₂SO₄ enthält. Der Zusatz dieser Öle erhöht das Netz- u. Durchdringungsvermögen, die Reinigungs- u. Waschwirkg., die Egalisierung, die Fähigkeit, wasserunl. Stoffe u. Lösungsmm. zu emulgieren usw. Die Bäder können zum Carbonisieren von Wolle, zum Mercerisieren von Baumwolle usw. verwendet werden. (Schwz. P. 132 286 vom 28/6. 1927, ausg. 17/6. 1929. D. Prior. 26/1. 1927.) FRANZ.

Leon Lilienfeld, Wien, *Veredeln vegetabilischer Textilfaserstoffe*. (D. R. P. 485 195 Kl. 8k vom 20/5. 1924, ausg. 30/10. 1929. Oe. Prior. 4/4. 1924. — C. 1926. I. 782 [E. P. 231 803].) FRANZ.

A. Rowland-Entwistle, Farncombe, Surrey, *Metallisieren von biegsamen Stoffen, wie Gewebe, Papier, Holz*. Man schlägt eine dünne Metallschicht auf Glas usw. nieder, bringt die Lsg. eines Kolloids, Gelatine, auf, die CH₂O oder ähnliche auf das Kolloid koagulierend wirkende Stoffe enthält, u. überträgt die Metallschicht auf den zu metallisierenden Stoff. (E. P. 316 401 vom 29/6. 1928, ausg. 22/8. 1929.) FRANZ.

Flintkote Co., Boston, übert. von: **August E. Schutte**, Northboro, Massachusetts, *Imprägnieren von Pappe, Papier usw.* Man führt die Pappe durch erhitztes geschmolzenes Asphalt, entfernt von der Pappe Luftblasen usw. innerhalb des Asphaltbades durch Schaber, kühlt die Pappe nach dem Verlassen des Bades ab u. entfernt die überschüssige Asphaltmenge durch Schaber. Die imprägnierte Pappe soll als Dachpappe verwendet werden. (A. P. 1 715 892 vom 2/7. 1925, ausg. 4/6. 1929.) FRANZ.

Pan American Petroleum Co., übert. von: **John C. Black und Wirt D. Rial**, Los Angeles, V. St. A., *Tränken von Dachpappe*, dad. gek., daß das Imprägnierungsmittel, bestehend aus geblasenem Asphalt, in einem geschlossenen, mit inertem Gas angefüllten Behälter auf 400° F. erhitzt u. in Röhren zur Imprägnierungspfanne geführt wird. — Durch das Abschließen des erhitzten Asphalts von der Luft wird seine weitere Oxydation u. somit Klumpenbildg. vermieden. (A. P. 1 714 206 vom 10/3. 1927, ausg. 21/5. 1929.) SARRE.

Jacques Marc Bernard, Seine, Frankreich, *Herstellung von Viscose*. Die Cellulose wird vor der Überführung in die Viscose zur Entfernung der Hemicellulose mit NaOH behandelt u. mit W. gewaschen. (F. P. 33 357 vom 13/4. 1927, ausg. 27/9. 1928. Zus. zu F. P. 631 721; C. 1928. I. 3460.) FRANZ.

G. A. Lang-Verte et Cie., Seine-Inférieure, Frankreich, *Herstellung von biegsamen acetylierenden Geweben*. Man überzieht ein sehr dichtes Gewebe mit einem Nitro- oder Acetylcelluloselack; man erhält ein biegsames glänzendes Prod., das zur Herst. von Karosserien dienen soll. (F. P. 655 113 vom 18/10. 1927, ausg. 15/4. 1929.) FRANZ.

Société pour la Fabrication de La Soie Rhodiaseta, Seine, Frankreich, *Mattieren von Filmen, Fäden usw. aus Celluloseestern oder -äthern*. Man taucht die Fäden usw. in wss. Emulsionen oder Suspensionen von Lösungs- oder Quellungsmitteln für Celluloseester oder -äther bei einer unterhalb des Kp. liegenden Temp. Als Emulgierungsmittel verwendet man vorteilhaft Seife. Man taucht Celluloseacetatseide 5 Min. bei 60° in eine Emulsion von Cyclohexanon in W. oder von Marseiller Seife u. Nitroanisol oder Monopoleseife u. Guajacol. Dem Mattierungsbade kann man auch Farbstoffe für Celluloseester zusetzen. (F. P. 655 435 vom 6/6. 1928, ausg. 18/4. 1929.) FRANZ.

Edouard Marcel Sandoz, Seine, Frankreich, *Leuchtende künstliche Seide*. Man setzt den Lsgg. von Celluloseacetat oder anderen zur Herst. von Kunstfäden dienenden Fil. phosphoreszierende leuchtende Stoffe zu. (F. P. 656 997 vom 4/7. 1928, ausg. 15/5. 1929.) FRANZ.

Deutsche Oel-Fabrik Dr. Alexander, Dr. Bünz und Richard Petri, Hamburg, *Erzeugung elastischer Massen* zur Herst. von Kunststeinen, hartgummiartigen Körpern u. Schleifwerkzeugen aus mit mineral. Zusätzen versehenem Faktis, dad. gek., daß Leinöl mit einer das übliche Maß von etwa 35% übersteigenden Menge Chlorschwefel unter gleichzeitiger Zugabe mineral. Stoffe versetzt wird. — Die Erzeugnisse sind durch große Festigkeit u. Elastizität ausgezeichnet. (D. R. P. 484 983 Kl. 80 b vom 26/10. 1926, ausg. 25/10. 1929.) KÜHLING.

Joseph Coquet, Seine, Frankreich, *Ersatz für Holz- oder Metallplatten*. Zum Überziehen von Metalldrahtgewebe verwendet man eine Mischung aus Leimlsg., Öl oder Firnis, Bitumen, Harz, Zement, Talk, Ocker, Blut, Sägemehl, Korkpulver usw. Man erhält Platten, die im Wagenbau usw. verwendet werden sollen. (F. P. 33 895 vom 13/7. 1927, ausg. 26/3. 1929. Zus. zu F. P. 620 850; C. 1927. II. 1610.) FRANZ.

J. H. Smidt, Amsterdam, *Kunsthorn*. Bei der Herst. von Formkörpern aus Eiweißstoffen wird erst geformt u. getrocknet u. dann gehärtet. — Z. B. vermengt man

Casein oder *pflanzliches Eiweiß* mit h. W. zu einer Paste u. preßt diese in Platten, aus denen z. B. Knöpfe gestanzet werden. Die Knöpfe werden bearbeitet u. getrocknet, vorzugsweise ohne Erhitzen, u. dann gehärtet, z. B. mit Formaldehyd. E. P. 313 142 vom 3/12. 1928, Auszug veröff. 31/7. 1929. Prior. 8/6. 1928.) SARRE.

American Nuplax Corp., New York, übert. von: **Felix Homberg** und **Max Landecker**, Barmen, *Plastische Massen aus Blut*. Lösliches *Trockenblut* wird mit soviel W. befeuchtet, daß es seine pulverförmige Beschaffenheit nicht verliert u. dann unter Hitze u. Druck gepreßt. Um ein gleichmäßiges Durchfeuchten zu erreichen, wird dem W. eine l. Substanz zugesetzt, z. B. *Salze, Hydroxyde, Kolloide*, insbesondere *Schwermetallsalze*. — Z. B. befeuchtet man 100 kg l. *Trockenblut* mit 22 kg W., das 2% *ZnCl₂* enthält u. preßt das noch pulverförmige Gemisch bei 100°. (A. P. 1 732 015 vom 20/5. 1926, ausg. 15/10. 1929. D. Prior. 7/7. 1925.) SARRE.

Müller & Mann, Barmen, *Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Blut mit Farbzusatz*, das h. gepreßt u. dann gehärtet wird, 1. dad. gek., daß angefeuchtetes, natives *Trockenblut* mit so großen Mengen beliebiger weißer oder bunter anorgan. Farbkörper oder Farblacke — nicht bloß solcher der bas. oder der Cr-Farbstoffe — vermischt wird, daß die Zusatzfarbe schon sofort nach der Pressung vorwiegend zur Geltung kommt, worauf die Mischung zu Formkörpern gepreßt wird u. diese mit beliebigen Härtungsmitteln gehärtet werden. — 2. dad. gek., daß an Stelle fertig gebildeter Farblacke oder ähnlich wirkender Substanzen die Komponenten, d. h. Substrat u. Farbstoffsg. verwendet werden. (D. R. P. 466 156 Kl. 39b vom 8/7. 1925, ausg. 23/10. 1929.) SARRE.

Georg Lante, Die Bedeutung der chemisch-technischen Verfahren für die Entwicklung und kapitalistische Verflechtung der Kunstseidenindustrie. Leipzig: L. A. Klepzig 1929. (90 S.) 8°. = Klepzig's Textilbücherei. H. 4/5. M. 1.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

—, *Destillations-Produkte aus Kohle, Tieftemperatur-Verkokung*. Referiert nach „1928—1929 Report of the Prime Movers Committee of the National Electric Light Association“. — In Deutschland u. England sich bewährende Verff. kommen nicht ohne weiteres in amerikan. Kraftanlagen zur Anwendung wegen der verschiedenartigen Wirtschaftsbedingungen, letztere werden erörtert. (Engin. and Finance 21. 85—88. 96. Aug. 1929.) FRIEDMANN.

David Brownlie, *Kombinierte Tieftemperaturverkohlung, -vergasung und -verbrennung*. Vf. kritisiert die Wirtschaftlichkeit der jetzt üblichen Verff., die Energie der Kohle umzuwandeln. Kurze Beschreibung der gebräuchlichsten Methoden wird angegeben. (Petroleum Times 22. 799—800. 26/10. 1929.) CONRAD.

—, *Statischer Trockenwäscher. Anlage auf der South Hettongrube*. Beschreibung der ersten nach dem „statischen Prinzip“ betriebenen Kohlenwaschanlage u. ihrer Wrkg. 3 Abb. (Iron Coal Trades Rev. 119. 413—14. 20/9. 1929.) NAPHTALI.

F. S. Sinnatt, *Einige Eigenschaften von Kohlenstaub und pulverisierter Kohle*. Vf. unterscheidet „Kohlenstaub“, der durch Sieben oder durch Windseparation aus der Förderkohle direkt gewonnen werden kann, von der „pulverisierten Kohle“, die durch künstliche Zerkleinerung (Mahlen) aus grobkörnigem Material hergestellt ist. In ersterer Art von Feinkohle häuft sich gewöhnlich das Fusain, das in engl. Kohle in Mengen von 1—5% enthalten ist, bis zu Beträgen von 50% an, so daß die Eigg. des Kohlenstaubs abhängen von dem Verhältnis des enthaltenen Fusains u. dessen Eigg. Vf. hat in Gemeinschaft mit L. SLATER, BURROWS MOORE, N. SIMPKIN u. H. E. NEWALL einige Eigg. gepulverter Kohle untersucht. Beim Mahlen verschiedener Kohlen-sorten in einer Kegelmühle mit Stahlkugeln wuchs die durch Siebe gemessene Feinheit in verschiedenem Maße mit der Dauer des Mahlens. Als „Feinheitsgrad“ bezeichnet Vf. das Gewicht eines kleinen Gefäßes, gefüllt mit dem Kohlenpulver. Diese Größe nimmt mit zunehmender Dauer des Mahlens ab, d. h. die durchschnittliche D. des Pulvers verringert sich dauernd mit steigender Feinheit der Teilchen. Ein Vergleich der „Mahlfähigkeit“ verschiedener Kohle durch gleich lange Behandlung in der Kugelmühle ist unzulässig. Durch kurze Überhitzung eines Feinkohlelaufens an einem Punkte kann eine Art von langsamer Verbrennung oder Schmauchen entstehen, die keinen Rauch gibt, sich aber durch besonderen Geruch kundgibt, u. sich langsam durch die ganze Kohlenmasse fortpflanzt. — Die Verbrennung solcher festen Teilchen vollzieht

sich unter gänzlich anderen Bedingungen als die der Gase. Letztere erfordern zu vollständiger Verbrennung ca. das 5-fache ihres Vol. an Luft, feste Kohlenpartikel brauchen dagegen 11 000 Voll., u. wenn die Temp. der gasförmigen Verbrennungsprodd. zu etwa 1400° angenommen wird, nehmen sie etwa den 60 000-fachen Raum des verbrannten Teilchens ein; vollständige Verbrennung ist also nur möglich, wenn (bei einem Richtungswechsel) neue Luft die Hülle von Verbrennungsgasen durchdringt. GODBERT bestimmte auf photograph. Wege die Zeit, die Kohlenpartikel, welche er in ein Quarzrohr bei verschiedenen Temp. fallen ließ, zu vollständiger Verbrennung brauchten, nach Tausendstel Sekunden. Diese Zahlen dürften im Hinblick auf Staubexplosionen in Kohlengruben ebenso wichtig sein, wie für die Entw. der Kohlenstaubeheizung. — Die früher (C. 1925. II. 995) beschriebenen „Kenosphären“ entstehen aus backenden Kohlen, wenn in der Heizvorr. oder Teilen derselben der Luftzutritt nicht genügt, u. können bei ihrer geringen D. von 0,1—0,02 weit fortgetragen werden. Bei nicht-backenden Kohlen können flüchtige Zers.-Prodd. zuerst verbrennen; alles dieses beeinflusst die Verbrennungstemp. — Von Wichtigkeit ist auch das Verh. der Asche, u. zwar die Frage, ob sie in der Feuerung schmilzt oder pulverig bleibt. Das ist nicht allein von ihrem F. abhängig, sondern wird auch vom Heizwert der Kohle beeinflusst. (Fuel 8. 362—70. Aug. 1929.)

BÖRNSTEIN.

I. Je. Bepolow, *Über den bei der Darstellung von aschefreiem Petroleumkoks erhaltenen Teer*. Der als Ausgangsmaterial für die Herst. von aschefreiem Petroleumkoks verwendete Petroleumgaster erleidet bei der Verkokung eine Zers. unter Bldg. von Bzl. u. Homologen, von *Naphthalin*, *Anthracen* u. anderen Prodd. Der Anthracen geh. des Teers entspricht dem des Steinkohlenteers. Die Hauptmasse des Teers besteht aus Grünöl u. Anthracenöl. Der Rückstand der Teerdest. kann ebenfalls zur Koksgewinnung benutzt werden. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozajstwo] 16. 415—18. 1929.)

SCHÖNFELD.

Jun-Ichi R. Takahashi, *Bedeutung von Mikrokrystallen von Carbonaten in bituminösen Schiefeln*. Vorläufige Notiz. In den Fushun-Schiefeln finden sich außerordentlich kleine Carbonatkrystalle eingebettet, die man auch in wechselndem Grade in den Ölschiefeln von Colorado, Schottland u. anderswo trifft. Eine vorläufige Unters. zeigte, daß terrestr. Schiefer meist siderit. (FeCO_3) u. marine Schiefer meist dolomit. Beimengungen führen. (Bull. Amer. Assoc. Petroleum Geologists 13. 1377—86. Okt. 1929. Sendai, Japan, Tohoku, Imperial Univ.)

NAPHTALI.

Frederick Challenger, *Die Schwefelverbindungen im Schieferöl und Petroleum*. Das vom Vf. genauer Unters. unterzogene Kimmeridge Schieferöl von Dorset läßt bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck viel H_2S entweichen; durch Behandlung mit W.-Dampf gehen ca. 30% des Öls unter ganz geringer H_2S -Entw. über, das sich bis 180° bei Atm.-Druck, darüber bei 27 mm ohne Zers. fraktionieren ließ. Durch Ä. ließ sich aus dem Rückstandsöl eine gewisse Menge von mineral. Substanz fällen, die vielleicht die Zers. u. H_2S -Abspaltung bewirkte. Aus den bei 75—93°, 109—117°, 117—126°, 134—138°, 158—167°, 105—115° (27 mm), 115—140° (27 mm) aufgefangenen Ölfractionen wurde durch Fällung mit Hg-Salz Thiophen, sein 2-Methyl-, 2-Äthyl-, 2,3-Dimethyl- u. ein (nicht näher bestimmtes) C_3 -Homologes, ferner H_3 -Thiophen u. Thionaphthen isoliert. Bei Diskussion der Frage, ob die organ. S-Verbb. der Mineralöle darin ursprünglich vorhanden, oder erst bei der Unters. entstanden sind, verweist Vf. auf frühere Veröffentlichungen, wonach sich Thiophenderivv. aus der Einw. von H_2S , S oder Schwefelkies auf CH_4 , C_2H_2 u. andere KW-stoffe bei hoher Temp. bilden können. Eine genauere Kenntnis der hochmolekularen S-Verbb. im Dest.-Rückstände wäre erwünscht im Hinblick darauf, daß diese Anlaß zu Krebserkrankungen („mulespinner's cancer“) bei den damit beschäftigten Arbeitern geben. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. 622—26. 21/6. 1929.)

BÖRNSTEIN.

N. D. Gramenitzki, *Untersuchung von Erdölen aus dem Embagebiet*. Die Unters. mehrerer Erdölmuster aus dem Embagebiet ergab große Verschiedenheit auch innerhalb einer u. derselben Gruppe. Es lassen sich 3 Erdölgruppen unterscheiden: Dorsoröle des III. Horizonts, Dorsoröle des II. Horizonts u. Makater Öle. Die Erdöle sind durch einen geringen Geh. oder Abwesenheit von Bzn.-Fraktionen, unvollständige Ggw. von Kerosin in den Makater Ölen u. große Mengen ölicher Bestandteile gekennzeichnet; sie enthalten wenig Paraffin. Die Beziehung zwischen dem Flampunkt u. der Viscosität der öligen Fraktionen ist günstig — alles Eigg., die das Embaeröld als gutes Rohmaterial für hochwertige Schmieröle erscheinen läßt. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozajstwo] 16. 516—26. 1929.)

SCHÖNFELD.

A. Ssedin, *Erfindungen in der Erdölindustrie der USSR*. Patentszusammenstellung. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 16. 346—56. 1929.) SCHÖNFELD.

M. M. Dawydow, *Normung der Erdölprodukte in USSR*. Krit. Betrachtungen zu den Vorschlägen der verschiedenen Standardkommissionen in USSR. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 16. 377—87. 1929.) SCHÖNFELD.

S. Obrjatschikow, *Erhitzen von Erdölprodukten in Röhrenöfen beim Crackprozess*. Die Wärmemenge, die zur Kompensation der in 1 Stde. durch die Crackrk. absorbierten Wärme (in Röhrenöfen) erforderlich ist, beträgt für 1 m Rohrlänge:

$$Q_{Rk.} = 500 g_2 p_{400} 2^{t-400/10}/100,$$

worin g_2 = Gewicht der durch das Rohr hindurchgegangenen Substanz, p_{100} = % bei 400° gebildetes Crackgasolin, t = Temp. der Fl. in dem betreffenden Rohrteile. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 16. 357—61. 1929. Grosnyj.) SCHÖNF.

A. N. Ssachanow und M. D. Tilitschew, *Einfluß hoher Drucke und der Tiefe des Crackens (des wiederholten Crackens) auf die Ausbeuten und Eigenschaften des Crackbenzins*. Wie früher (vgl. C. 1929. I. 821) gezeigt, wird in den ersten Stadien des Crackprozesses die Ausbeute an leichten Crackprodd. nicht durch den Druck beeinflusst. Der Einfluß des Druckes wurde bei Ssurachauer Masut (D.¹⁵ 0,893; Dest. nach ENGLER; Siedebeginn 290°, bis 300° 3%, oberhalb 300° 96%; E_{50} 4,0, $E = +14^\circ$, Flammpunkt 177°) untersucht. Die Ausbeute an Crackbzn. war bei 10 at Druck um 4% höher als bei 20—80 at. Die Ausbeute an Crackkerosin blieb bei allen Drucken gleich. Weitgehendes Cracken von Bakuer Solaröl (D.¹⁵ 0,890, Siedebeginn nach ENGLER 225°, bis 300° 6%, oberhalb 300° 92,8%) ergab folgendes: Bei hohen Drucken war die Ausbeute an Crackbzn. um 2% kleiner, als bei 10 at, die Ausbeute an Crackkerosin sank um 3,5 bis 6%. Bei langwährendem Cracken tritt demnach der Einfluß des Druckes auf die Ausbeute an leichten Prodd. schärfer in Erscheinung.

Beim Cracken von gereinigtem Paraffin (F. 57°) wurden folgende Ausbeuten an Crackfraktionen (bis 300°) erhalten: 10 at 73,7%, 20 at 62,5%, 30 at 65,4% (64,3), 40 at 61,3%. Mit steigendem Druck nimmt die Jodzahl der Crackbenzine ab. Aus Solaröl bei 10 at erhaltenes Bzn. hatte die JZ. 144,9, das bei 40 at erhaltene Bzn. die JZ. 83,6. In demselben Maße nehmen die Anilinpunkte der Crackbenzine zu. Aus der Unters. der mit H₂SO₄ gereinigten Crackbenzine folgt, daß nur ein Teil der ungesätt. KW-stoffe der Crackbenzine bei hohem Druck in Naphthene übergeht, während sich der Rest in hochsd. Polymerisationsprodd. verwandelt. — Wiederholtes Cracken. Das Verf. des Crackens im Kreisprozeß (recycling) wurde an Gasöl, D.¹⁵ 0,833, $E = -3^\circ$ u. EMBENSchem Solaröl, D. 0,872, E_{20} 2,23 untersucht, wobei folgende Beobachtungen gemacht wurden: Die Spaltungsgeschwindigkeit des ge-crackten Gasöles nimmt bei jedesmaligem Cracken ab; sie ist beim zweiten Cracken 1,7mal, beim dritten Cracken 3,2mal, beim sechsten Cracken 14mal kleiner als beim Cracken des nicht zers. Öles. Die relative Menge der Crackgase nimmt bei wiederholtem Cracken zu. Wenn beim ersten Cracken des Solaröles 40—150 l Gas pro kg Bzn. gebildet werden, so bilden sich beim sechsten Cracken 1500 l Gas pro kg Bzn. Ebenso erhöht sich bei wiederholtem Cracken die Menge des gebildeten Kokes, die z. B. beim vierten Cracken des Gasöles bei einer Ausbeute von 21,1% Crackbzn. 13,1% betragen hat. Die D. des Crackbzn. u. der übrigen Fraktionen u. des Rückstandes nimmt bei wiederholtem Cracken zu. Dies weist auf ein Überhandnehmen der Kondensationsprozesse im weiteren Verlauf des Crackens hin. So vermindert sich die D. des Solaröls nach dem ersten u. zweiten Cracken u. nimmt bei weiterem Cracken zu. In dem Maße, als die Anzahl der Crackdestst. zunimmt, mit der Erhöhung der „Tiefe“ des Crackens, nimmt der Geh. der Prodd. an ungesätt. Verb. ab, während der Geh. an aromat. Verb. rasch ansteigt. Das Crackbzn. u. Kerosin nach sechsmaligem Cracken des Solaröles besteht prakt. nur aus aromat. Verb. (Anilinpunkte unter —17°); das Crackkerosin besteht dann vorwiegend aus niederen Naphthalin homologen. Vom Standpunkte der Bzn.-Ausbeute sind nur die Prodd. des ersten u. zweiten, vielleicht noch des dritten Crackens von Bedeutung; die nachfolgenden Crackdestst. können aber infolge der hohen Antidetonationseigg. der Crackprodd., die auch als Rohstoffe für aromat. Verb. in Frage kommen, große Bedeutung erlangen. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 16. 223—29. 1929. Grosnyj.) SCHÖNFELD.

M. M. Faingar und Je. M. Braudo, *Über die Anwendung von Erdölbitumen im Straßenbau der USSR*. Die Verwendbarkeit von Erdölbitumen für Gußasphalt u. Asphaltbeton wurde näher untersucht. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 16. 874—84. 1929.) SCHÖNFELD.

N. N. Karski und S. W. Kapazinski, *Gewinnung eines für die Lackfabrikation geeigneten Asphalts aus dem Säuregoudron des Embaerdöles*. Sowohl Terpentinöle wie Nadelholzharze vermögen den Säuregoudron vollständig zu lösen u. die Oxoniumverb. des Goudrons bei relativ niedriger Temp. zu zerstören; durch Einblasen von Luft in diese Lsgg. bei 300° verwandelt sich der Goudron zu etwa 50% in Asphalt, der für die Lackbereitung geeignet ist. Die besten Ergebnisse erzielt man bei Anwendung von 2 Teilen Goudron, 1 Teil Terpentinöl u. 1 Teil Harz. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 16. 548—51. 1929.) SCHÖNFELD.

A. R. Lange, *Schmierfetherstellung einst und jetzt*. (National Petroleum News 21 Nr. 42. 67—68. 16/10. 1929.) TYPKE.

W. Ipatieff, *Die künstlichen Petrolea*. Besprechung der bekannt gewordenen Methoden zur Gewinnung von leichten KW-stoffen u. Schmierölen durch Einw. von H unter Druck auf Steinkohlen, Teer, Masut, Pflanzenöle etc. (Chaleur et Ind. 10. 377—79. Aug. 1929.) BÖRNSTEIN.

H. L. Kaufman, *Studie über die Herstellung von Eismaschinen-Dampfsylinderöl*. Anforderungen an Öl für Maschinen, in denen das Eis aus Kondenswasser der Dampfmaschine hergestellt wird. (Refiner and natural. Gasoline Manufacturer 8. Nr. 10. 78—79. 84. Okt. 1929.) TYPKE.

August A. Kunzenbacher, *Das Unbrauchbarwerden von Kurbelkastenöl*. Vf. nimmt an, daß die Verdünnung des Kurbelkastenöls auf Cracken des Öles an den heißen Kolben u. Zylinderwandungen zurückzuführen ist, nicht auf kondensierten Brennstoff oder Verbrennungsrückstände. Die geringere Wirksamkeit des verdünnten Öls wird nicht auf die Verminderung der Viscosität, sondern auf eine Vergröberung der Oberflächenspannung zurückgeführt. (Catalyst 14. 8—9. Okt. 1929.) TYPKE.

K. Typke, *Vergleich der Vorschriften verschiedener Länder für Transformatoren- und Schalteröle*. Die in verschiedenen Ländern bestehenden Vorschriften sind soweit möglich ineinander umgerechnet u. miteinander verglichen worden. (Elektrotechn. Ztschr. 50. 1524—26. 17/10. 1929.) TYPKE.

W. W. Gary, *Nomogramm zur Ermittlung des normalen Siedepunktes aus der Vakuumdestillation*. Da es oft erwünscht ist, aus der bei einer Vakuumdest. abgelesenen Siedetemp. auf den n. Kp. u. umgekehrt zu schließen, gibt Vf. für die Erdöl-KW-stoffe die erforderlichen Daten. Ausgehend von der von YOUNG u. KRAFFT aufgestellten Formel $C = k(t_p + 273)$, worin C die Differenz zweier Destillationszahlen bei verschiedenem Druck darstellt, k einen für jede Substanz charakterist. Faktor u. t_p die jeweils abgelesene Temp. angeben. Vf. stellt fest, daß unter Abänderung der Zahl 273 in 353 u. Benutzung der Faktoren 0,208 bzw. 0,262, die für alle Erdöl-KW-stoffe gleich sind, die gewünschte Temp. errechnet werden kann. Um den n. Kp. aus der bei p mm abgelesenen Siedetemp. t_p zu finden, gilt die Gleichung $C = 0,262(t_p + 353)$; umgekehrt kann man aus der Siedetemp. (bei 760 mm) t_{760} unter Benutzung der Gleichung $C = 0,208(t_{760} + 353)$ den reduzierten Kp. erhalten. Nomogramm u. Ableitung im Original. (Petroleum World Oil Age 26. Nr. 10. 115. 152. Okt. 1929.) CONRAD.

M. D. Tilitschew und A. I. Dumskaja, *Methoden der Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Benzin*. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 16. 709—29. 1929. — C. 1929. II. 2284.) SCHÖNFELD.

L. A. Sseliskij, *Bestimmung des Fließpunktes der Grosnyjer Erdölprodukte nach der Methode der Preußischen Eisenbahnen*. Die Unters. von Grosnyjer Paraffinöl, verschiedener Masutsorten u. Motorheizölen hat die große Empfindlichkeit der Methode der Preußischen Eisenbahnen für die Best. des Fließvermögens gezeigt. (Petroleumind. [russ.: Neftjanoe Chozjajstwo] 16. 552—53. 1929.) SCHÖNFELD.

L. Emanuelli und E. Da Fano, *Über das abnorme Verhalten von paraffinhaltigen Mineralölen bei Viscositätsmessungen*. Hochviscoses paraffinhaltiges Öl folgte dem POISEUILLESchen Gesetz nicht. (Erdöl u. Teer 5. 547—49. 25/10. 1929.) TYPKE.

D. P. Weld und M. F. Pratt, *Methoden zur Bestimmung der Konsistenz von mit Seifen verdickten Ölen*. Beschreibung eines Meßgeräts, das sich bewährt hat, u. Angabe von Versuchsergebnissen. (National Petroleum News 21. Nr. 42. 73—76. 16/10. 1929.) TYPKE.

Martin Shepherd, *Bestimmung des Gasolingehtes im Erdgas*. Vf. verweist auf die ausführliche Arbeit in „Research Paper“ 75, Juni 1929, Bureau of Standards Journal of Research (Superintendent of Documents, Washington D. C.). — Mit Hinsicht auf die festgestellten erheblichen Abweichungen der aus den 3 üblichen Methoden (Kompression mit Kühlung, Absorption in Öl, Adsorption mittels A-Kohle) resultieren-

den Werte bzgl. des Gasolingeht. im Erdgas mußte auf eine Standardmethode hingearbeitet werden. Letztere soll weniger der Betriebskontrolle dienen als zur Normung der gewöhnlichen Betriebsunterss. benutzt werden; sie beruht auf der Trennung der Erdgaskomponenten durch fraktionierte Dest. bei tiefen Temp. u. Drucken. Der Begriff „Erdgas-Gasolin“ ist an den einzelnen Produktionsstätten verschieden, ferner variiert seine tatsächliche Zus. je nach den Jahreszeiten. Ein brauchbare Definition muß seiner Zus. u. seinem Dampfdruck Rechnung tragen, letzterer wird den behördlichen Bestst. über den Versand von Erdgas-Gasolin zugrunde gelegt; doch können unzählige KW-stoffkondensate verschiedenster Gase mit gleichem Dampfdruck bei einer bestimmten Temp. erzeugt werden. Die das Gasolin liefernden Komponenten machen nur 1—2% der Gesamtgasmenge aus, aus den Werten ihrer Dampfdrucke ist zu schließen, daß Pentan u. die höher sd. Homologen als die eigentlichen, das Erdgas-Gasolin ausmachenden Bestandteile angesprochen werden können. In solchem Gemisch kann auch Butan in geringer Menge enthalten sein, ohne daß die Bestst. über den Dampfdruck überschritten werden. Die in der Praxis vorkommende, verkehrte Arbeitsweise, bei welcher Propan, sogar Äthan, in den erwünschten Komponenten in Lsg. gehalten werden, sucht man mittels „Stabilisierens“ abzustellen. Selbst Spuren von Propan müssen den Sättigungsdruck solcher Mischungen merklich erhöhen u. unentschuld bare „Verwitterungsverluste“ zur Folge haben. Jedenfalls muß jedes Erdgas einen seiner Zus. entsprechenden, bestimmten, extrahierbaren Maximalgeh. an Kondensat aufweisen, mit einem bestimmten Dampfdruck (p) bei einer bestimmten Temp. (T). Die Zus. des in maximaler Ausbeute aus einem Erdgas anfallenden Kondensates muß eine ganz bestimmte sein u. völlig abhängen von der ursprünglichen Zus. des Erdgases, von dem zufälligen Sättigungsdruck u. von der eingehaltenen Temp. Das Kondensat wird alles Pentan u. die höheren Homologen, die ursprünglich im Erdgas waren, aufweisen, außerdem noch soviel n-Butan, als aufgenommen werden kann, ohne daß der bestimmte Dampfdruck (p) bei der bestimmten Temp. (T) überschritten wird; es wird frei von Isobutan, Propan oder niederen KW-stoffen sein. Solches Kondensat kann als eine bestimmte Substanz angesehen u. quantit. bestimmt werden. — Somit kann der Geh. an Gasolin im Erdgas als das KW-stoffkondensat, das die Gesamtmenge des (als Dampf im Erdgas vorhandenen) Pentans plus höheren Homologen aufweist, zuzüglich einer ausreichenden Menge n-Butan, um dem Gesamtkondensat einen festgesetzten Sättigungsdruck (p) bei einer bestimmten Temp. (T) zu geben, definiert werden. Dieser Gasolingeht. läßt sich mittels der hier besprochenen Methode ermitteln. Die Festsetzung der für p u. T anzustrebenden Werte ist nicht versucht worden, da dies Sache der Industrie ist. Dagegen wurde p innerhalb verhältnismäßig weiter Grenzen bestimmt, wobei T konstant gehalten wurde, so daß es möglich ist, die Menge an Maximumkondensat zu erreichen, mit irgendeinem passenden Sättigungsdruck bei T . Diese Daten sind für „Blending“ (Mischen) verwendbar. In der vorliegenden Arbeit wurde für T 100° F mit Hinsicht auf die Versandbestst. eingesetzt. Setzt man nun noch für den Dampfdruck den entsprechenden Grenzwert von 10 Pfund/Quadratzoll ein, so läßt sich endgültig das Erdgas-Gasolin mengenmäßig angeben, ferner in analoger Weise die im Erdgas enthaltenen Mengen Robrkopf-Gasolin (Dampfdruck nicht über 20 Pfund/Quadratzoll bei 100° F) u. ebenso die Mengen verflüssigtes Petroleum-Gas (über 20 Pfund/Quadratzoll bei 100° F). — *Das Analysenprinzip.* Mit obiger Definition für „Natural Gasoline“ kann eine Analysenmethode festgelegt werden, deren Grundzüge folgende sind: 1. Die Erdgasprobe wird mittels eines Systems von isotherm. fraktionierten Destst. in drei Fraktionen zerlegt; die erste besteht aus Isobutan, Propan u. aus den KW-stoffen mit niedrigeren Kpp., die mit N₂, den Spuren von O₂, CO₂ u. den event. vorhandenen seltenen Gasen zusammenbleiben. Die zweite Fraktion besteht aus n-Butan, die dritte aus Pentan u. den KW-stoffen mit höheren Kpp. — 2. Die Voll. der ersten u. zweiten Fraktion werden in der Dampfphase bei 60° F u. 30 Zoll Hg gemessen. Das Vol. der Pentanfraktion wird in der Dampfphase durch Differenz ermittelt u. in der fl. durch direkte Messung bei 32° F. — 3. Abgemessene Mengen der Butanfraktion werden der Pentanfraktion zugesetzt u. in letzterer verflüssigt, die Zunahme des maximalen Dampfdruckes wird für jedes so erhaltene Kondensat vermerkt. Die mit Hilfe dieser Daten festgelegte Kurve gibt den Prozentgeh. (in der Dampfphase) an ursprünglich im Erdgas vorhanden gewesenem KW-stoffkondensat an, bezogen auf den Dampfdruck der Fl. bei der bestimmten Temp. Jeder so ermittelte Prozentgeh. gibt das Maximum an dem dem Erdgas Entziehbaren wieder, das durch den

Dampfdruckwert (bei der bestimmten Temp.) gekennzeichnet ist. Aus den ermittelten Pentanmengen in fl. Form u. mit Hilfe der bekannten physikal. Daten lassen sich „Faktoren“ bestimmen, die dazu dienen, den Prozentgeh. an Dämpfen im Erdgas in Gallonen Kondensat pro 1 Million Kubikfuß Gas umzurechnen. — 4. Die nach 3. durch Vereinigung der Butan- u. Pentanfraktion erhaltenen Fl.-Voll. können direkt bestimmt werden, so kann der Gasolinh. in Gallonen/1 Million Kubikfuß Gas angegeben werden. Tatsächlich stimmen die aus der Dampfphase errechneten Werte mit den in der fl. Phase gefundenen innerhalb der zulässigen Fehlergrenze überein. — Eine genaue Beschreibung der *Apparate* ist in der (I. c.) Abhandlung zu finden, ebenso das analyt. Vorgehen u. die aus anderen Methoden sich ergebenden Vergleichswerte, die niedriger als die nach der Standardmethode resultierenden ausfallen. (Oil Gas Journ. 28. Nr. 6. 48. 170—78. 27/6. 1929.)

FRIEDMANN.

Wallace J. Murray, *Die Kompression von Raffinations- und Grubenkopfgasen*. Es wird ein Verf. zur Berechnung der bei der Kompression von Raffinations- u. Grubenkopfgasen entstehenden Gas- u. Fl.-Phase hinsichtlich der Zus. u. der Menge gegeben. Als bekannt wird vorausgesetzt die qualitative u. quantitative Zus. des Gases vor der Kompression. (Ind. engin. Chem. 21. 917—19. Okt. 1929. Cambridge [Mass.].)

R. K. MÜLLER.

Walter C. Thee, *Spektralanalyse der Verbrennung von Motorkraftstoffen*. VI. zeigt an den spektralanalyt. Unters. der brennenden Gase die Entw. u. den Stand der Erkenntnis des Verbrennungsvorgangs. Verschiedene Spektrogramme werden gegeben u. erklärt, wobei auf theoret. Grundlagen eingegangen wird. Die 3 empfindlichsten Pb-Linien werden im Spektrum von „Ethylgasoline“ festgestellt u. die Entw. einer quantitativen Methode zur Best. des Bleih. angedeutet. (S. A. E. Journ. 25. 388—92. Okt. 1929.)

CONRAD.

Chemisch-Technische Gesellschaft m. b. H., Duisburg, *Schmelofen* nach D. R. P. 460 085 bzw. 460 862 bzw. 460 863, dad. gek., daß in dem mittleren Heizgaszuführungsrohr eine feststehende oder bewegliche Heizgasverteilungsvor. angeordnet ist. — 41 weitere Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen des Schmelofens. (D. R. P. 460 864 Kl. 10 a vom 6/8. 1926, ausg. 13/6. 1928. Zus. zu D. R. P. 460 085; C. 1928. II. 120.)

R. HERBST.

Josef Plassmann, Deutschland, *Schmelofen*. (F. P. 33 961 vom 3/8. 1927, ausg. 29/4. 1929. D. Prior. 5/8. 1926. Zus. zu F. P. 600 177; C. 1926. I. 3196. — vorst. Ref.)

R. HERBST.

Lewis Cass Karrick, V. St. A., *Kohledestillation*. Steinkohle wird in senkrecht stehenden Retorten mit überhitztem Wasserdampf, der die Erhitzung der Kohle auf ca. 600—850° bewirkt, behandelt. Ein Teil des überhitzten Wasserdampfes wird in dem unteren Abschnitt der Retorten selbst aus gesätt. Dampf dadurch erzeugt, daß der h. Koks hier die Überhitzung besorgt u. sich dabei zugleich abkühlt; der andere Teil des überhitzten Wasserdampfes tritt oberhalb dieser Zone in die Retorte ein. Die abziehenden Gase u. Dämpfe verdampfen in einem Wärmeaustauschapp. W., dessen Dämpfe in der nächsten Retorte gebraucht werden. App. u. Verf., die mit Hilfe einer Zeichnung näher erläutert werden, können auch für die therm. Behandlung von Ölschiefer, Braunkohle, Torf u. Holz benutzt werden. (F. P. 659 729 vom 30/7. 1928, ausg. 2/7. 1929.)

R. HERBST.

Lewis Cass Karrick, V. St. V., *Kohledestillation*. Kohlepulver wird mit Wasserdampf durch ein Schlangenrohr geblasen, das in einem Ofen von Heizgasen umspült wird. Der Prozeß kann durch Temp.-Einstellung leicht variiert werden; bei tieferer Temp. (unter 650°) werden mehr kondensierbare Prodd. u. ein sehr reaktionsfähiger Koks erhalten, bei höherer Temp. (über 650°) setzt stärkere Gasldg. ein. Ein Anbacken von Kohle im Schlangenrohr wird dadurch vermieden, daß kontinuierlich Eisenpulver mit durchgeblasen wird. Die aus dem Rohre austretenden Prodd. passieren zunächst einen Abscheider für die festen Bestandteile u. dann einen Wärmeaustauschapp., in dem die freie u. latente Wärme der Dämpfe u. die h. Gase Wasserdampf für weitere Operationen liefern. In einem angeschlossenen schachtförmigen App. wird gröbere Kohle bei ihrem Durchgang zunächst mit h. Destillationsprodd. eines vorangehenden Schlangenrohrapp. u. dann unter Wassergasldg. mit Wasserdampf behandelt. Verf. u. App., die auch für die Dest. von Ölschiefer u. Holz verwendet werden können, werden mit Hilfe einer Zeichnung eingehend erläutert. (F. P. 659 730 vom 30/7. 1928, ausg. 2/7. 1929.)

R. HERBST.

E. H. Thierry und **F. B. Grant**, London, *Trockene Destillation von Brennstoffen*. Die Beschickung wird auf einer endlosen Kette in einem geschlossenen Kreislauf durch eine Horizontalretorte im Gegenstrom zu überhitztem Dampf oder anderen Gasen geführt. (E. P. 314 782 vom 2/4. 1928, ausg. 1/8. 1929.) DERSIN.

Rudolf von Dadelzen, Essen-Ruhr, *Vergasung staubförmiger, kohlenstoffhaltiger Brennstoffe*, bei welcher ein Teil des Brennstoffs zu CO_2 verbrannt u. der andere Teil dem entstandenen Gasstrom zwecks Red. des CO_2 zu CO in entgegengesetzter Richtung zugeführt wird, dad. gek., daß der Reduktionsbrennstoff vor der Vermischung mit dem Gasstrom im Gegenstrom zu diesem geführt wird u. ihm Wärme entzieht, bis er sich in einer über 1300° absol. liegenden Temp.-Zone mit ihm vereinigt u. seine Richtung annimmt, worauf die Red. des im Gasstrom enthaltenen CO_2 bei einer möglichst nicht unter 1300° absol. liegenden Temp. erfolgt u. dann durch starke Wärmeentziehung das chem. Gleichgewicht bei ungefähr 1300° absol. eingefroren wird. — Dies geschieht dadurch, daß das Gas in sehr kurzer Zeit von ungefähr 1300° absol. auf ungefähr 700 bis 800° absol. abgekühlt wird. Unter dieser Temp. tritt keine wesentliche Änderung der chem. Gleichgewichte mehr ein. — 5 weitere Unteransprüche. (D. R. P. 479 431 Kl. 24e vom 3/8. 1924, ausg. 4/11. 1929.) DERSIN.

C. Carpenter und **South Metropolitan Gas Co.**, London, *Gaserzeuger*. Die Menge der beim Abschlacken verloren gehenden Kohle wird verringert, wenn die Temp. des Brennstoffbettes durch einen inerten oder endotherm. Rkk. auslösenden Gasstrom vermindert wird. (E. P. 305764 vom 16/12. 1927, ausg. 7/3. 1929.) DERSIN.

Vertriebsges. für Doppelgasgeneratoren G. m. b. H., Staßfurt-Leopoldshall, *Gaserzeuger zur Vergasung bituminöser Brennstoffe durch abwechselndes Heißblasen und Wassergasen* mit einem die Entgasungsretorte umschließenden Dampfkessel, dad. gek., daß ein für die Erzeugung von gespanntem Dampf geeigneter Heizrohrkessel die Retorte derart umschließt, daß ein Ringraum frei bleibt, so daß die Kesselwand des Ringraumes u. die Heizrohre zusammen die Heizfläche zur Dampferzeugung bilden. — Über dem Dampfkessel ist eine Überhitzerkammer angeordnet, die mit dem Ringraum in Verb. steht. — Man erhält aus billiger Kohle ein hochwertiges Gas von mindestens 3200 W.-E. Das h. Wassergas durchströmt den Vergasungsraum u. die Schmelretorte von unten nach oben u. erhöht dabei seinen Heizwert von 2600 W.-E. auf den oben genannten Wert. (D. R. P. 484 684 Kl. 24e vom 27/9. 1924, ausg. 18/10. 1929.) DERSIN.

E. Roser, Bochum, *Tiefemperaturkoks*. Zur Herst. eines harten Schmelkokses mischt man den trockenen Brennstoff, z. B. *Kohlenstaub* oder *Schlammkohle*, mit nassen bituminösen Brennstoffen, stellt Preßlinge her u. dest. bei $600-700^\circ$. Man erhält Koks in großen Stücken. Bei Anwendung von *Braunkohle*, *Pech* u. dgl. als Ausgangsstoff dest. man diese vor der Mischung mit dem bituminösen Zusatz, z. B. der gleichen Menge nasser Kohle. (E. P. 306 092 vom 13/2. 1929, Auszug veröff. 10/4. 1929. Prior. 15/2. 1928.) DERSIN.

Charles-Auguste-Antoine-Marie Roux, Frankreich, *Zusammengesetzte Kohle für die Kraftgaserzeugung*. Die komplexe Kohle wird aus mineral. u. vegetabil. Kohle, wie *Holzkohle*, *Torfkohle*, unter Zusatz eines geeigneten Bindemittels dargestellt. Zwecks Erhöhung ihrer Rk.-Fähigkeit wird sie mit geringen Mengen eines Nitrates u. eines Eisenerzes, das bei der Gaserzeugung katalyt. wirkt, versehen. Die ungünstigen Eig. einer Kohlsorte, wie hoher S- u. Aschengeh., können so durch Vermischen mit einer besseren Kohle von geringeren S- u. Aschengeh. korrigiert werden. (F. P. 657 135 vom 7/7. 1928, ausg. 17/5. 1929.) R. HERBST.

Barrett Co., New York, übert. von: **S. P. Miller**, Tenafly, V. St. A., *Teerdestillation*. Zur Gewinnung von *Pech* u. *Ölen* bei Kokereien leitet man die von mehreren Ofen gesammelten Gase bei hoher Temp. zu einem gemeinsamen Sammelrohr, in dem *Teer* durchfließt. Die h. Gase dest. den *Teer*, u. die entwickelten Dämpfe werden zu einem Wäscher geleitet, in dem suspendierte Pechbestandteile des Gases durch Versprühen von *Pech* ausgewaschen werden. In einem Kondensator erhält man reine *Teeröle*. (E. P. 306093 vom 14/2. 1929, Auszug veröff. 10/4. 1929. Prior. 15/2. 1928.) DERSIN.

Humphreys & Glasgow Ltd., England, *Herstellung eines Mischgases aus bituminösen Kohlen*. Der Generator ist in 2 Zonen geteilt, in eine obere Verkokungszone u. eine untere Vergasungszone. Das Heißblasen durch Luft erfolgt in der unteren Vergasungszone. Das dabei gebildete Luftgas wird in einem angeschlossenen Ofen mit Sekundärluft verbrannt, u. die h. Abgase werden in einem Röhrenapp. zum Vorwärmen der frischen Sekundärluft benutzt. Alsdann wird nach Abdröselung der Luft-

zufuhr in der Vergasungszone durch von unten aufsteigenden Wasserdampf Wassergas erzeugt, das die frischen Kohlen der Verkokungszone erhitzt u. entgast. Zur Verstärkung der Rk. in der Verkokungszone durch Wärmezufuhr wird seitlich in den unteren Teil von einem 2. Generator, der in gleicher Weise anfänglich heißgeblasen worden ist, Wassergas, das dort in der unteren Zone durch abwärtssteigenden Wasserdampf gebildet wurde u. im Ofen durch die von der Verbrennung des Luftgases im 1. Arbeitsgang aufgespeicherte Wärme eine Erhitzung erfahren hat, eingeführt. Das am oberen Ende des Generators abziehende Gasmisch wird durch einen Wäscher geleitet. Das Verf. wird mit Hilfe einer Zeichnung eingehend erläutert. (F. P. 658 744 vom 8/10. 1927, ausg. 19/6. 1929. A. Prior. 13/10. 1926.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Entschwefelung von Gasen*. In den gegebenenfalls auf 100—200° abgekühlten Gasstrom wird die zur vollständigen Oxydation der S-Verbb. nötige O₂-Menge eingeleitet. Die Gase werden vor dieser Behandlung nicht entstaubt, da der Staub, besonders bei Ggw. von NH₃, starke katalyt. Wrkkg. bei der Oxydation der S-Verbb. ausübt. Im Bedarfsfalle wird den Gasen katalyt. wirkender Staub zugesetzt, wie akt. Kohle oder die von der Verbrennung von Lignit herrührenden C-haltigen Rückstände. Der in den Abgasen enthaltene mit S beladene Staub wird abgeschieden u. kann, gegebenenfalls nach Brikettierung, zu den verschiedensten Zwecken benutzt werden: Abrösten zur H₂SO₄-Gewinnung; Behandlung mit Extraktionsmitteln zur Gewinnung von S; oder Gewinnung von Cement u. H₂SO₄ durch Zusammenschmelzen mit Al-Silicat u. SiO₂ mit oder ohne Zusatz von C. (F. P. 667 298 vom 12/1. 1929, ausg. 15/10. 1929. D. Prior. 14/1. 1928.) DREWS.

J. Pintsch Akt.-Ges., Berlin, *Wassergaserzeugung*. Die Temp. der Gasheizvorr. soll durch Zusatz verbrannter Gase, z. B. Rauchgas, oder Dampf oder anderer Verdünnungsgase zum Brenngas geregelt werden. Die Vorr. ist in 2 Kammern unterteilt, in deren rechter durch Verbrennung des Gases Hitze erzeugt wird. Durch einen Ventilator wird neben der dem Brenner zugeführten Luft zugleich eine regelbare Menge Rauchgas angesaugt. (E. P. 318 174 vom 24/8. 1929, Auszug veröff. 23/10. 1929. Prior. 29/8. 1928.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Fritz Winkler, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zum Herstellen von Wassergas* nach D. R. P. 437 970, dad. gek., daß die Vergasungsmittel durch Düsen oder Schlitze eingeblasen werden, die in den nach unten zusammenlaufenden geeigneten Wänden des Generatorunterteils angeordnet sind. — Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß der tiefer gelegenen Düsen bzw. Schlitzen die Luft oder der Dampf unter höherem Druck als den oberen Düsen oder Schlitzen zugeführt wird. (D. R. P. 446 678 Kl. 24e vom 14/3. 1925, ausg. 15/10. 1929. Zus. zu D. R. P. 437 970; C. 1927. I. 1103.) DERSIN.

Trent Process Corp., New York, übert. von: W. E. Trent, *Verkokten von Kohle und Cracken von Ölen*. Die Kohle wird in einer *Vertikale Retorte* verkocht, u. die Wärme des Kokes wird benutzt, um Öle zu cracken. Der Koks fällt in einen Ölbehälter, u. die Dämpfe steigen aufwärts durch die Retorte u. werden in Berührung mit dem h. Koks ge crackt. Die vereinigten flüchtigen Prodd. werden gemeinsam abgeleitet u. fraktioniert kondensiert. (E. P. 313 158 vom 21/5. 1929, Auszug veröff. 31/7. 1929. Prior. 9/6. 1928.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., übert. von: R. T. Haslam, V. St. A., *Spalten und Hydrieren von Kohlenwasserstoffölen*. Die Öle werden ge crackt u. die Crackprodd. in leichte u. schwere, Asphalt enthaltende Fraktionen getrennt. Die letzteren werden darauf unter 50—200 at Druck bei 750—950° C (? d. Ref.) hydriert, wonach die gasförmigen Prodd. abgetrennt u. die fl. zur Crackanlage zurückgeleitet werden. Man kann die Öle auch zuerst hydrieren u. die schwereren Prodd. anschließend cracken, worauf die schweren Anteile erneut hydriert werden. Die benutzte Vorr. entspricht der des E. P. 304 301; C. 1929. II. 2622. (E. P. 314 871 vom 2/7. 1929, Auszug veröff. 28/8. 1929. Prior. 3/7. 1928.) DERSIN.

Trent Process Corp., New York, übert. von: W. E. Trent, *Cracken von Kohlenwasserstoffölen*. Zur Spaltung dient eine Vorr., die aus einer drehbaren Trommel besteht, durch deren hohle Achse h. Gase eingeleitet werden, die von dieser durch radial daran befestigte Rohre durch die Trommel geführt werden u. in offener Verb. mit der Ummantelung der Trommel stehen, so daß die h. Gase auch die Trommel von außen umspülen. Das Öl wird durch 2 feststehende, an der Achse befestigte Rohre zugeleitet u. durch die Umdrehung der Trommel zu einem feinen Film auf der Innen-

seite der Trommel verteilt. (E. P. 313 159 vom 21/5. 1929, Auszug veröff. 31/7. 1929. Prior. 8/6. 1928.)

DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Spalten von Mineralölen, Teeren, Druckhydrierungsprodukten oder Destillaten von Kohle durch Erhitzung unter Druck in An- oder Abwesenheit von Gasen oder Dämpfen in Ggw. von Aldehyden oder Ketonen*, von denen die letzteren mehr als 3 C-Atome im Mol. enthalten sollen, wobei noch Metalle, Oxide oder Salze zugesetzt werden können. — Man erhält z. B. aus 100 Teilen benzinfreien Generatorsteers durch 4 Stdn. langes Erhitzen auf 400—430° in einem Autoklaven mit 5 Teilen *Propionaldehyd* 38 Teile unter 200 sd. Prodd. — In weiteren Beispielen sind als Zusätze bei der Spaltung: *Benzophenon*, *Formaldehydsulfoxylat* u. ein Gemisch von *Formaldehyd* u. $AlCl_3$ erwähnt. (E. P. 315 991 vom 7/7. 1928, ausg. 15/8. 1929.)

DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Spaltende Druckhydrierung von Teeren, Rohölen u. dgl.* Man unterwirft die Ausgangsstoffe vor der Druckhydrierung einer Kondensation in Ggw. von Katalysatoren, z. B. $AlCl_3$, BF_3 , $ZnCl_2$ u. gegebenenfalls von Gasen mit kondensierender Wrkg., z. B. O_2 , *Luft*, *Rauchgas*, *Dampf*, oder Gasen, die *S* oder *Cl* enthalten. Dabei können Dehydrierungskatalysatoren, wie V_2O_5 , zugegen sein. Man leitet z. B. *Luft* bei 160—180° durch eine poröse Platte in ein durch Hydrierung von Braunkohle enthaltene Öl, das 5% V_2O_5 enthält. Das erhaltene Prod. führt man bei 430—450° u. unter 200 at Druck über einen *Mo*, *Zn* u. *MgO* enthaltenden Katalysator. Man erhält ein *Schmieröl* mit einem Flammppunkt von 191° u. einer Viscosität von 14° ENGLER bei 50°. Durch Steigerung des Druckes auf 1000 at wird die Ausbeute verbessert. (E. P. 313 123 vom 15/5. 1929, Auszug veröff. 31/7. 1929. Prior. 7/6. 1928.)

DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung gasförmiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Spalten von Teeren u. Ölen mit oder ohne Spaltkatalysatoren u. in Ggw. oder Abwesenheit von Gasen*, wie z. B. *Wasserdampf*, bei 600—800° u. Zerlegung der erhaltenen Gase durch fraktionierte Verflüssigung unter Anwendung von Druck u. Abkühlung mit nachfolgender fraktionierter Dest. Als Katalysatoren eignen sich *Silicate* mit oder ohne schwer reduzierbare Metalloxyde, wie Cr_2O_3 , *Molybdänoxide* u. dgl., oder Metalle, wie *Cu*, *Fe*, *Cr*, *Zn* u. deren Legierungen. Man leitet z. B. gleiche Teile eines amerikanischen *Gasöls* u. *Wasserdampf* bei 760° über eine *Cr-Ni-Fe-Legierung* als Katalysator. Aus 1 t Öl erhält man etwa 200 kg C_2H_4 , 150 kg *Propylen*, 50 kg eines Gemisches von *Butylen* u. *Amylen* u. etwa 200 kg eines Gemisches von CH_4 , H_2 , CO u. N_2 . Daneben erhält man 360 kg fl. Prodd., wie *Benzine* u. *Teere*. Man trennt die gasförmigen Stoffe durch Kompression auf 200 at u. stufenweise erfolgende Kühlung auf —10, —90 u. —120° unter allmählicher Entspannung. Die Kondensate werden in Kolonnen rektifiziert, u. man erhält C_2H_4 u. C_3H_6 in einer Reinheit von 90%. (E. P. 315 895 vom 16/3. 1928, ausg. 15/8. 1929. F. P. 666 161 vom 21/12. 1928; ausg. 27.9. 1929. D. Prior. 31/12. 1927.)

DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Olefinen und Diolefinen, besonders Butadienen aus C-haltigen, über 200° siedenden Produkten, wie Teeren, Ölen u. dgl.* Man setzt die Ausgangsstoffe in fein verteiltem oder dampfförmigem Zustande der Einw. hochgespannter elektr. Entladungen, besonders *Flammenbogen*, *Funken-* oder *Hochfrequenzentladungen*, kurze Zeit aus u. entfernt die Rk.-Prodd. schnell aus der Entladungszone, wodurch eine Erhitzung der Stoffe auf mehr als 700—800° u. eine weitere Aufspaltung in C_2H_2 u. H_2 vermieden wird. Man arbeitet am besten unter vermindertem Druck u. mit Elektroden aus *Cu* u. seinen Legierungen, *Cr-Ni-Legierungen*, *Fe* oder *Kohle*, wobei die Elektroden gekühlt werden. Man leitet z. B. die Dämpfe eines über 200° sd. *Mineralöles* durch einen elektr. *Flammenbogen* u. erhält ein Gas, das 0,6% CO , 59,8% H_2 , 16,2% C_nH_{2n+2} , 0,6% N_2 u. 22,8% ungesätt. *KW-Stoffe* enthält, von denen die letzteren 26,1% C_2H_4 , 20,7% C_3H_6 , 3,5% C_4H_8 , 30,8% C_5H_8 u. 18,9% *Butadiene* enthalten. (E. P. 318 270 vom 24/4. 1928, ausg. 26/9. 1929.)

DERSIN.

Ionizing Corp. of America, New York, übert. von: **Ira Walton Henry**, Greenwich, Connecticut, *Apparat zum Cracken und Hydrieren von Ölen und Gasen*. Rohpetroleum wird unter Vakuum oder Überdruck durch eine mit leitendem Füllmaterial (Graphit, metall. Katalysatoren wie Nickel) gefüllte Kammer aus unmagnet. Material (z. B. Quarz) geleitet. Die Kammer ist von einer von Kühlwasser durchflossenen Kupferschlange umgeben, durch die ein *Hochfrequenz-Wechselstrom* fließt, so daß in der Kammer ein elektromagnet. Feld bei einer Temp. von 370—650° erzeugt wird.

Dadurch tritt gleichzeitig Ionisierung der C-Moleküle u. Bindung des mittels eines durchlochten Rohres in der Mitte der Kammer eingeleiteten H₂ ein. Je nach der Frequenz des Stromes werden leichte KW-stoffe oder schwere (*Schmieröl*) erzielt. Vorteile sind die gleichförmige Erhitzung u. geringe C-Abscheidung. Verunreinigungen lagern sich auf den h. Füllkörpern ab u. werden von Zeit zu Zeit entfernt. Zeichnung. (A. P. 1709 813 vom 15/1. 1927, ausg. 16/4. 1929.) KINDERMANN.

Ionizing Corp. of America, New York, übert. von: **Ira Walton Henry**, Greenwich (Connecticut), *Apparat für Cracking und Hydrierung von Kohlenwasserstoffdämpfen und -ölen*. In den App. nach A. P. 1709813 (vgl. vorst. Ref.) wird an Stelle von H₂ überhitzter W.-Dampf eingeführt u. in dem *elektromagnet. Feld* gleichzeitig H₂ durch Dissoziation des W. erzeugt u. die H-Atome an die ionisierten C-Moleküle gebunden. *Petroleum* wird in *Gasolin*, oder *Kokereigas* in *Benzol* umgewandelt. Zeichnung. (A. P. 1709 814 vom 4/8. 1927, ausg. 16/4. 1929.) KINDERMANN.

Clifton John Pratt, V. St. A., *Destillation von Kohlenwasserstoffölen*. Ein Verf. u. ein App. zur Dest. von KW-stoffen mit guter Wärmeausnutzung werden an Hand einer Zeichnung erläutert. Der Prozeß verläuft unter minimalster C-Abscheidung, u. sehr geringer Bldg. von nicht kondensierbaren Gasen. Die Erhitzung der Öle erfolgt in 2 Phasen; die erhitzten Prodd. beider Phasen werden aber gemeinsam der Rektifikation unterworfen. Es werden klopfste Motor-KW-stoffe gewonnen. (F. P. 657 085 vom 4/7. 1928, ausg. 16/5. 1929. A. Prior. 13/7. 1927.) R. HERBST.

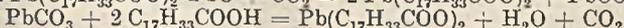
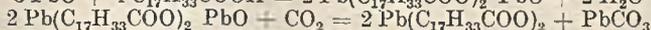
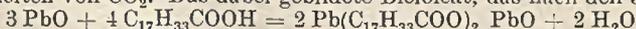
Société Anonyme Des Procédés R. Audubert (S. A. P. R. A.), Seine, Frankreich, *Reinigen von gebrauchtem Benzin durch Filtrieren*. Man filtriert das unreine Benzin durch Schichten von akt. Kohle von verschiedener Korngröße. (F. P. 660 959 vom 11/1. 1928, ausg. 19/7. 1929.) FRANZ.

R. R. Stolley, Inc., übert. von: **Guthrie B. Boon**, Austin, Texas, V. St. A., *Reinigen von nichtwässrigen Waschflüssigkeiten, wie Gasolin*. Man behandelt das Lösungsm. mit NaOH, wäscht mit W., filtriert über akt. Kohle u. zur Entfernung der letzten Spuren von NaOH u. W. über CaCl₂. (A. P. 1711 829 vom 16/1. 1928, ausg. 7/5. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reinigung von festen Kohlenwasserstoffgemischen*. Bei der Oxydation von *Paraffin-* oder ähnlichen *KW-stoff-* Gemischen reinigt man diese zunächst durch Behandlung mit verd. HNO₃ oder mit geringe Mengen *Stickoxyde* enthaltenden Gasen in Ggw. von W. u. wäscht anschließend das abgetrennte Prod. mit einer Base, wie Ca(OH)₂ oder Na₂CO₃ oder mit konz. H₂SO₄. Letztere Operationen können mit dem Dämpfen oder Bleichen oder beidem verbunden werden oder an Stelle dieser treten. (E. P. 315 117 vom 3/8. 1928, ausg. 1/8. 1929.) DERSIN.

Öelwerke Stern-Sonneborn A.-G. und **Hans Edgar Richard Vogel**, Hamburg, *Behandlung von flüssigen Kohlenstoffverbindungen mit Wechselstromentladungen in einem Kondensator*, dessen Platten von der Fl. durch ein Dielektrikum vollkommen getrennt sind, dad. gek., daß die zu behandelnde Fl. durch Einleiten von Gasen zur Feinverteilung bzw. Zerstäubung gebracht wird, wobei Entladungsdichten von mindestens 0,3 Watt je qcm zur Anwendung kommen. — Das Verf. eignet sich zur *Hydrierung ungesättigter KW-stoffe, Fettsäuren* u. *Fette*, indem man diese in Ggw. von H₂ fein zerstäubt den Einww. der Entladungen aussetzt. In gleicher Weise kann man Ö₂ auf *Alkohole, Aldehyde* oder *methylierte KW-stoffe* einwirken lassen, wobei eine *Oxydation* ohne Verbrennung eintritt. — Zur Erhöhung der Viscosität von *Mineralölen* zwecks Herst. hochwertiger *Schmieröle* bringt man diese durch Verdampfen oder Zerstäuben mit einem indifferenten Gas in Schaumform u. läßt man den Strom von hoher Spannung u. Frequenz einwirken. Man erzielt gegenüber der bekannten Behandlung von Ölen mit Glimmentladungen eine Stromersparnis von 25%. (Oe. P. 114 104 vom 18/2. 1926, ausg. 10/9. 1929.) DERSIN.

Texas Co., New York, übert. von: **Howard Vimmig**, Port Arthur, Texas, *Herstellung eines Schmiermittels* durch Erhitzen einer Mischung von Bleioxyd u. Ölsäure unter Durchleiten von CO₂. Das dabei gebildete Bleioleat, das nach den 3 Gleichungen



entstanden ist, wird mit Mineralölen gemischt, wobei 2—10% Oleat zugesetzt werden. (A. P. 1729 823 vom 4/10. 1921, ausg. 1/10. 1929.) M. F. MÜLLER.

Raymond Vidal, Frankreich. *Herstellung von in Wasser löslichen Fettstoffen.* (Aust. P. 11 641/28 vom 9/2. 1928, ausg. 9/4. 1929. F. Prior. 18/2. 1927. — C. 1928. I. 2763 [E. P. 285 473].)

M. F. MÜLLER.

Brown & Makins Ltd. und **W. B. Makins**, London. *Konservieren von Holz* durch Behandlung mit einem insektid wirkenden Mittel wie in CCl_4 gel. Naphthalin unter vermindertem Druck. Die Erzeugung des Unterdruckes u. das Einbringen der Imprägnierfl. wird mit Hilfe einer geeigneten Vorr. in angrenzenden oder einander gegenüberliegenden Zonen gleichzeitig vorgenommen. (E. P. 312 719 vom 13/3. 1928, ausg. 27/6. 1929.)

ALTPETER.

C. de Zuttere, Brüssel. *Holzimprägnierungsmittel*, bestehend aus *Tiefemperaturteer* von Stein- oder Braunkohlen, der bei ca. 560° gewonnen worden ist, *Teeröl*, das aus solchem Teer stammt u. ca. 45—60% saure Öle besitzt, leichtem Öl vom Typ des *Bzls.* u. rohem *Anilin*. (Belg. P. 351173 vom 8/5. 1928, Auszug veröff. 7/11. 1928.)

SARRÉ.

E. Bronner, Berlin. *Imprägnieren von Holz oder Leder*. Die Stoffe werden aufeinanderfolgend mit absol. A., welcher 2% Phenol enthält, imprägniert, bis alles W. ausgelaugt ist. Hierauf wird mit *Bzl.*, *Xylol* oder anderen Paraffin lösenden Mitteln in verschiedenen Bädern zwecks Auslaugung des A. behandelt. Zum Schluß werden die Stoffe in geschmolzenes Paraffin (F. 42—52° u. höher) getaucht, bis alles Lösungsm. ausgetrieben ist. Vor der Behandlung mit A. kann mit 10%_{ig} *HCHO-Lsg.* imprägniert werden. (E. P. 312 697 vom 31/5. 1929, Auszug veröff. 24/7. 1929. Prior. 31/5. 1928.)

ALTPETER.

Wernicke & Beyer, Köln a. Rh., *Motorbrennstoff*, gek. durch einen Zusatz von *Hydrochinon* zu dem *Petroleumdestillat*. Falls dieses über 200° sd., löst man das *Hydrochinon* zuvor in A., *Bzl.* oder einer Mischung dieser u. setzt die Lsg. hinzu. Man setzt z. B. zu 1 kg *Petroleum* 10 g *Hydrochinon*. das in einem Gemisch von 75 g *Bzl.*, 50 g A. u. 365 g *Mineralöl* mit dem Kp. 241° u. D. 0,931 zuvor gel. wurde. (E. P. 313 115 vom 17/11. 1928, Auszug veröff. 31/7. 1929. Prior. 7/6. 1927.) DERS.

R. T. Hurley, New York. *Motorbrennstoff*. Brennstoffen, die *Eisencarbonyl* oder ein anderes Antiklopfmittel enthalten, sollen solche Stoffe, wie in *Bzn.* II. *Pb-* oder *Ni-Verbb.*, zugesetzt werden, die bei der Verbrennung nicht leitende Ndd. ergeben. Man setzt z. B. zu 1 Gallone *Gasolin*, die 7 cem *Eisencarbonyl* enthält, 0,35 cem *Bleitetraethyl* oder 1 cem *Nickelcarbonyl*. (E. P. 315 706 vom 3/7. 1929, Auszug veröff. 11/9. 1929. D. Prior. 16/7. 1928.)

DERSIN.

Alfred Maurs, Frankreich. *Vorrichtung zum Entstauben von Gasen* insbesondere zum Reinigen der für Gasmotore zu verwendenden Gase. Die Reinigungsvorr. enthält mit Spitzen oder Stacheln versehene zylindr. Rohre, auf die flockiges Material wie z. B. Werg, Baumwolle o. dgl. aufgebracht ist, durch welches das unreine Gas zur Entfernung des Staubes seinen Weg nehmen muß. (F. P. 660 248 vom 12/9. 1928 ausg. 9/7. 1929.)

HORN.

William A. Bone and others, Gaseous combustion at high pressure: researches carried out in the Imperial College of Science and Technology, London. London: Longmans 1929. (410 S.) 8°. 42 s. net.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Edwin R. Theis und **John A. Lutz**, *Einwirkung von Nitratsauerstoff auf Gerbereiabläufe.* (Vgl. C. 1928. II. 1411.) Vff. untersuchen den Einfluß von NaNO_3 auf Weichwasser, das 96 Stdn. bei 25° zum Weichen von Stierhäuten benutzt war. Es werden in der unter N_2 stehenden Lsg. NO_3' , NO_2' u. NH_3 bestimmt, ferner wird nach dem Druck die entwickelte Gasmenge verfolgt u. fortlaufende Gasanalysen vorgenommen. Während bei geringeren NaNO_3 -Zusätzen (100—1200 Teile auf 1 Million Bakterien) die Red. sofort einsetzt u. nach 3 Tagen ein Maximum der NO_2' -Bldg. erreicht wird, beginnt die Rk. bei höheren Zusätzen (2500 Teile) erst nach 7 Tagen (antisept. Wrkg.?), um dann gleichförmig fortzuschreiten. Bei einem Zusatz von 1000 Teilen ist der O_2 -Bedarf der Lsg. noch nicht gedeckt, diese Lsgg. riechen faulig. Die Gasanalyse zeigt, daß der freigewordene O_2 rasch verbraucht wird. Bei einem Nitratzusatz von 1000 bis 5000 Teilen erreicht das entwickelte Gasvol. in 4 Tagen ein Maximum, fällt dann wieder ab. Im Anfang werden größere CO_2 -Mengen (bis ca. 10%) gebildet, die dann allmählich abnehmen; der N_2 -Geh. des Gases dagegen nimmt fortschreitend zu bis ca. 98%. Es

wird gezeigt, daß N₂ sowohl bei der besonders im Anfang starken Oxydation C-haltigen Materials frei wird, wie er auch aus der Red. von NO u. aus der Zers. von intermediär gebildetem NH₄NO₂ stammen kann, teilweise auch aus der Oxydation von S-Verb., die im wesentlichen nach der CO₂-Bldg. einzusetzen scheint. (Ind. engin. Chem. 21. 763—66. Aug. 1929. Bethlehem [Pa.], LEHIGH-Univ.) R. K. MÜLLER.

Jean-Paul Amiel, *Lederschäden. Die Hypodermose der kleinen Wiederkäufer.* Vf. behandelt zwei Arten von Hypodermose bei kleinen Wiederkäuern, die auf den Stich von Fliegenarten ähnlich der Dasselfliegen (Hypoderma oegagri oder Hypoderma Crossii) zurückzuführen sind. Die Krankheit tritt fast in allen Ländern auf u. beschädigt die Haut der davon befallenen Tiere derart, daß das daraus hergestellte Leder mehr als die Hälfte an Wert verliert. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] 1929. 37—43. 67—70. 100 bis 109. 131—38. 17/3. 1929.) STATHER.

R. W. Frey und F. P. Veitch, *Die Ursachen des Brechens von Ledertreibriemen.* Vff. beschreiben die Eigg. eines guten Ledertreibriemens u. seine Behandlung im Betrieb. (Leather World 21. 838—40. 10/10. 1929.) STATHER.

Martin Auerbach, *Untersuchungen zur Beurteilung kaltlöslicher Quebrachoextrakte.* Vf. beschreibt das Ergebnis von Ausgerbverss. mit verschiedenen Quebrachoextrakten. (Ledertechn. Rdsch. 21. 189—90. 15/9. Hamburg, Lab. LOUIS ALLEN.) STATHER.

A. Kraus, *Die Verwendung der Nitrolacke in der Schuhindustrie.* Über die Anforderungen, die an Lacke in der Schuhindustrie gestellt werden, über die Zus. u. die Verwendungsweise von Nitrolacken. (Chem.-Ztg. 53. 822—23. 23/10. 1929.) JUNG.

N. Shilkin, *Die Bestimmung von Gesamtkalk und nutzbarem Kalk.* Krit. Besprechung der in der Gerberei benutzten Verff. zur Best. des Totalgeh. u. des Geh. an wirksamem Kalk in käuflichem Kalk. Es wurden vergleichende Verss. mit 100%ig. reinem CaCO₃ u. käuflichem Kalk ausgeführt. Für die Best. des Gesamtgeh. ist die meist gewählte Methode die von FOOTE u. BRADLEY (C. 1926. I. 2942) aber für die Gerberei ist die beste Methode die Permanganat- u. die HNO₃-Methode. Für die Best. des wirksamen Kalkes wird die Methode von SHAW, MAC INTIRE u. UNDERWOOD (C. 1928. II. 710) als die praktischste empfohlen. (Chem. Engin. Mining Rev. 21. 354—55. 5/6. 1929.) JUNG.

Urbain J. Thuau, *Die Widerstandsfähigkeit von Sohlleder.* Vf. behandelt zunächst die Eigg. eines guten Sohlleders u. die bisherigen Verss. zur Best. der Widerstandsfähigkeit von Sohlleder u. ihre Resultate, beschreibt dann die verschiedenen hierzu benutzten Maschinen u. erläutert schließlich eine neue von ihm zur Best. der Widerstandsfähigkeit von Sohlleder konstruierte Maschine. (Chim. et Ind. 21. Nr. 2 bis. 596—603. Febr. Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 12. 505—20. 1928.) STATHER.

V. Kubelka und V. Nėmec, *Vorschlag einer Sedimentierungsmethode zur Bestimmung des Unlöslichen bei der Gerbstoffanalyse.* Bei der Gerbstoffanalyse hat es keinen Zweck, das „Unlösliche“ in rein physikal. Sinne aufzufassen u. zu bestimmen. Die Best. der schlammbildenden Stoffe in den Gerbstoffauszügen sollte die Menge der Teilchen angeben, deren Durchmesser größer als 1 μ ist. Für die Zwecke der Gerbstoffanalyse kann dies nur durch Zentrifugieren oder Sedimentieren geschehen. Vff. beschreiben eine Sedimentierungsmethode u. deren theoret. Unterlagen. Bei Einhaltung der Vorschriften sind die Ergebnisse der Sedimentierung an u. für sich prakt. vollkommen konstant. Allerdings werden andere (theoret. richtigere) Zahlen für das „Unlösliche“ erhalten als nach den bisherigen Methoden. Vff. geben Zahlenunterlagen für diese Unterschiede. Die bei der Gerbstoffanalyse gefundenen Zahlen für das Unlösliche haben weiter den Fehler, daß sie den untersuchten Extrakt hinsichtlich seiner Löslichkeit nicht richtig charakterisieren. Vff. empfehlen nach PAESSLER die Best. des Unlöslichen in Lsgg. verschiedener Konz. vorzunehmen. Nach Verss. der Vff. weisen die meisten Extrakte mit zunehmender Konz. eine Steigerung der Menge des Bodensatzes bis zu einem Maximum u. weiter wieder eine Abnahme auf. Bei einigen Extrakten (Quebracho) steigt der Bodensatz mit der Konz. ohne Begrenzung. (Collegium 1929. 421—27. Brünn, Böhm. techn. Hochsch., Labor. f. Gerbereichemie.) STATHER.

F. F. Marshall, *Bericht des Komitees zur Feststellung und Bestimmung von Kastanienholzextrakt in Mischungen mit anderen Extrakten.* Der Berichterstatter empfiehlt zur Unterscheidung von Pyrocatechin- u. Pyrogallolgerbstoffen folgende Methode: 50 ccm einer analysenstarken Lsg. des Gerbmaterials werden im Scheidetrichter mit 5 ccm 50%ig. Jodsäure 5 Min. stehen gelassen u. dann das in Freiheit gesetzte Jod durch wiederholtes Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff quantitativ ausgezogen,

der Tetrachlorkohlenstoff durch Waschen von überschüssiger Jodsäure befreit, 20 cem 50%_{ig} KJ-Lsg. zugefügt u. das Jod mit $\frac{1}{50}$ -n. Na₂S₂O₃-Lsg. titriert. Pyrocatechingerbstoffe geben Jodwerte pro g Gerbstoff von 0,31—0,63, Pyrogallolgerbstoffe solche von 21,6—21,79, während der gemischte europäische Kastanienholzextrakt u. Cascallotta, die nach der SMALL-Probe ca. 90% Pyrogallol- u. 10% Pyrocatechingerbstoffe enthalten, den Jodwert 18,77 bzw. 17,45 u. Eichenrinde mit 18% Pyrogallol- u. 82% Pyrocatechingerbstoffen nach der SMALL-Probe, den Jodwert 3,47 ergaben. Die Methode gestattet auch, in reinen Valonea-, Kastanienholz- u. Myrobalanenextrakten den Gerbstoffgeh. in Annäherung rasch zu bestimmen. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 24. 567—70. Okt. 1929.) STATHER.

Hanseatische Mühlenwerke Akt.-Ges. und B. Rewald, Hamburg, Herstellung von Leder. Mittel zum Zurichten von Leder werden durch Vermischen von Phosphatiden oder Lecithin, ausgenommen Eigelb, mit Ölen erhalten, wie fetten Ölen pflanzlichen oder tier. Ursprungs oder sulfonierten fetten Ölen. Z. B. wird ein Gemisch von *Phosphatiden* u. Öl mit W. emulgiert unter Zusatz einer geringen Menge Alkali oder Seife. Geeignete Phosphatide werden aus Sojabohnen oder Rückständen der Herst. von Nahrungsmitteln aus Sojabohnen erhalten. Als Öle sind z. B. verwendbar: *Sojabohnenöl, Fischöl oder Tranöl, Klauenöl*. Ferner können zugesetzt werden: aromat. Sulfonsäuren wie *Butylnaphthalinsulfonsäure, Eiweiß, Alaun, NaCl, Weizenmehl*. (E. P. 306 672 vom 23/1. 1928, ausg. 21/3. 1929.) ALTPETER.

Benjamin R. Harris, Chicago, Illinois, Mittel zum Färben von Leder. Es besteht aus einer Lsg. eines Farbstoffes in einem Gemisch von A. u. aromat. Oxyverbb., wie Kresolen. Man verwendet z. B. eine Lsg. von 8 Teilen Nigrosin in 8 Teilen A. u. 20 Teilen Kresol. (A. P. 1 729 938 vom 4/10. 1926, ausg. 1/10. 1929.) FRANZ.

Adolf Essler, Lang-Enzersdorf b. Wien, Bemustern von Leder durch Färben unter Verwendung von Abdeckungsmitteln, dad. gek., daß als Abdeckungsmittel eine Lsg. von Asphalt benutzt wird. Das Leder wird je nach dem Grad seines Fettgeh. mit A., Bzn. oder Terpentin entfettet oder ausgelaugt u. nach dem Trocknen in dem Ausmaße des gewünschten Dessins mit reinem Asphaltlack belegt. Der Asphaltlack wird am besten mit Terpentin vermengt. Nach dem Trocknen des Lacks wird an den lackfreien Stellen das Leder mittels eines Pinsels angefärbt. (Oe. P. 114 418 vom 13/9. 1928, ausg. 10/10. 1929.) GROTE.

Kaumagraph Co., New York, übert. von: Winthrop Stanley Lawrence, Brooklyn, V. St. A., Verzieren von Leder. Man klebt dünnes, rohes, aber entfettetes Leder mit wasserunl. Klebstoff, der nicht in die Poren des Leders eindringen darf, auf biegsame Pappe u. bedruckt es lithograph., oder nach anderen Verff. mit Farben auf Ölgrundlage, z. B. von *Lein- oder Holzöl u. Co* als Siccata u. feinstgemahlenem Pigment. (A. P. 1 703 675 vom 26/1. 1927, ausg. 26/2. 1929.) SARRE.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

Hermann Wandrowsky, Altona-Bahrenfeld, Verfahren zur Herstellung von Folien durch Eintrocknen wässriger Lösungen von kolloidalen Stoffen, wie z. B. Leim, auf porösen Unterlagen, welche mit wasserabstoßenden Stoffen, wie z. B. Schellack, überzogen sind, dad. gek., daß man der wss. Kolloidlsg. Lösungsmm. zusetzt, welche mit W. mischbar sind u. für sich allein die wasserabstoßenden Stoffe zu lösen vermögen. — Statt Leim u. Gelatine können auch andere Klebstoffe, wie Eiweiß, Casein, Stärke, Zellstoff u. ähnliche, oder Gemische von solchen, mit oder ohne Zusatz von härtenden oder weichmachenden Mitteln, zur Herst. von Häuten benutzt werden. (D. R. P. 484 546 Kl. 22i vom 17/7. 1926, ausg. 16/10. 1929.) THIEL.

Marsene Products Co., übert. von: Edouard M. Kratz, Chicago, V. St. A., Herstellung von Gelatinefolien. Auf ein endloses Band, z. B. aus feinem Musselin, das mit mehreren *Leinöl*anstrichen versehen ist, die bei 180° F. gehärtet werden, bringt man die w. Lsg. einer Gelatinemischung, die aus 60—85% *Gelatine* u. 15—40% *sulfoniertem Ricinusöl* besteht, kühlt, trocknet u. zieht ab. Solche Folien lassen sich leicht abziehen u. sind glasklar. (A. P. 1 727 611 vom 24/2. 1925, ausg. 10/9. 1929.) SRRE.

Perkins Glue Co., Delaware, übert. von: Ellery H. Harvey, Lansdale, V. St. A., Pflanzenleim aus Stärke, gek. durch den Zusatz eines nicht hygroskop. *Peroxyds*. — Z. B. vermischt man innig möglichst von *Glutin* freie Stärke, z. B. *Cassava-* oder *Kartoffelstärke*, mit 5 Gewichts-% *BaO₂*. Durch diesen Zusatz, der die Stärke nicht

angreifen darf, wird beim Verdünnen mit W. ein leichtfl. Leim erzielt. Das trockene Gemisch von Stärke u. Peroxyd ist unbegrenzt haltbar. (A. P. 1 726 824 vom 26/1. 1923, ausg. 3/9. 1929.) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., und **J. Y. Johnson**, London, *Klebstoffe*. Man läßt auf *Hefe* oder *Hefeautolysate* h. W., wss. Lsgg. von NH_3 , *Hydroxyden der Erdalkalien*, Säuren mit *Carboxylgruppen*, Säuren des *P. As* oder *Sb*, oder von H_2S , am besten unter Druck, einwirken. — Die erhaltenen Lsgg. sind, gegebenenfalls nach Konz. u. Filtration, sofort gebrauchsfähig u. binden schnell ab. Andere Klebstoffe, z. B. *Caseinleim*, können den Lsgg. zugesetzt werden. (E. P. 313 101 vom 5/1. 1928, Auszug veröff. 31/7. 1928.) THIEL.

I. F. Laucks Inc., übert. von: **Glenn Davidson**, Seattle, V. St. A., *Klebstoff aus eiweißhaltigen Pflanzensamen*. Ölsamenrückstände von eiweißhaltigen Samen, z. B. von *Leinsamen*, *Baumwollsamensamen*, *Soyabohnen* usw. werden soweit zermahlen, daß sie zu 95% ein Sieb mit Maschen von 0,074 mm Größe passieren. — Durch die weitgehende Zertrümmerung der Zellwände wird leichte Lsg. des Eiweißes in verd. Alkali erreicht u. ein Klebstoff gewonnen, der solemch aus groben Samenrückständen hergestellt werden überlegen ist. (A. P. 1 724 695 vom 27/6. 1927, ausg. 13/8. 1929.) SARRE.

General Rubber Co., übert. von: **Merwyn C. Teague**, New York, V. St. A., *Klebstoffe auf Kautschukgrundlage*. (A. P. 1 719 948 vom 18/9. 1924, ausg. 9/7. 1929. — C. 1927. II. 2792 [D. R. P. 450561].) THIEL.

Hans Hoffmüller von Kornatzki, Rittergut Ziegenhagen, Post Reetz, Arnswalde, *Schnell festwerdender, festhaftender Kitt* für Eisen, Stein, Glas u. für alle sonstigen Zwecke, bestehend aus harzartigen Rektifikationsrückständen des rohen *Bernsteinöls* u. an sich bekannten Füllmitteln, wie *Schlammkreide*, *Bolus*, *Mennige* o. dgl. Der Kitt eignet sich als Stein-, Glaser- u. Mennigekitt, bleibt in der Wärme u. auch in der Kälte dauernd geschmeidig u. verliert den dem Bernstein anhaftenden Geruch verhältnismäßig schnell. (D. R. P. 482 138 Kl. 22i vom 6/10. 1927, ausg. 7/9. 1929.) SARRE.

Luther E. Smith, Shelburne Falls, V. St. A., *Baumkitt*, bestehend aus einem Gemisch von 12 Teilen *Harz*, $1\frac{1}{2}$ Teilen *Bienenwachs*, $1\frac{1}{2}$ Teilen *Waschseife* („Lenox“-Seife, Fabrikat PROCTER & GAMBLE) u. 1 Teil *Nadelholzteer*. — Der luft- u. wasserbeständige Kitt dient zum Fernhalten von Schädlingen u. Heilen von Schäden. (A. P. 1 705 100 vom 24/4. 1926, ausg. 12/3. 1929.) SARRE.

XXIV. Photographie.

A. v. Barsy, *Weitere Mitteilungen zur Körnigkeit der Negative*. Bzgl. des Einflusses der Entw. auf die Körnigkeit der Negative findet Vf., daß der von KODAK angegebene Metol-Hydrochinon-Borax-Entwickler besonders feines Korn gibt; ähnlich arbeiten auch Pyrogallol u. Neol, von denen das letztere zu wenig haltbar ist. Weiter findet Vf., daß auf einem Filmbande oft einzelne Szenen mit besonders grobem Korn auftreten, u. führt das auf Einfluß der Lichtzus. zurück. Einfluß der atmosphär. Feuchtigkeit erscheint Vf. unwahrscheinlich. (Kinotechnik 11. 40—41. 20/1. 1929.) LEISTNER.

Liselotte Richter, *Das Satrap-Ausgleich-Duplex-Verfahren*. Vf. berichtet über Verss. mit diesem Verf., bei dem ein Negativ zunächst in Satrap-Ausgleich-Entwickler entwickelt u. dann noch in Sodalg. nachbehandelt wird. Vf. findet eine gute ausgleichende Wrkg. u. hebt als Vorzug hervor, daß bei der Aufnahme Überbelichtung nicht nötig ist. (Photogr. Rdsch. 66. 468—72. Nov. 1929.) LEISTNER.

—, *Bemerkungen über die Vorzüge der Desensibilisierung*. Vf. behandelt die Vorzüge der Desensibilisierung, gibt Rezepte für die verschiedenen gebräuchlichen Desensibilisatoren u. für die Herst. geeigneter Dunkelkammerlampen. (Rev. Française Photographie 10. 305—08. 15/10. 1929.) LEISTNER.

Fred. Grove-Palmer, *Acetonbisulfit*. Phenol. Entwickler sind haltbarer u. wirken kräftiger, wenn sie 2% *Acetonbisulfit* enthalten. Überbelichtete Negative lassen sich gut entwickeln, wenn man 25% des Gewichts der Entwicklersubstanz Acetonbisulfit zusetzt. Fixierbad wird durch 2—3% Acetonbisulfit konserviert. Zur Darst. leitet man Acetondampf in eine gekühlte konz. Lsg. von $KHSO_3$, wobei es sich krystallin ausscheidet. (Pharmac. Journ. 123. 370. 19/10. 1929.) HERTER.