TECHNISCHE HOCHSCHULE INSTITUT FÜR CHEMISCHE TECHNOLOGIE BRESLAU
2605

Chemisches Zentralblatt.

1930 Band II. Nr. 18. 29. Oktober.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Moles, *Über die fundamentalen Atomgewichte.* Krit. Zusammenstellung der vorliegenden Messungen ergibt folgende Werte mit einer Genauigkeit erheblich über $^1/_{10000}$: $Ag = 107{,}880$; $N = 14{,}008$; $Cl = 35{,}457$; $Br = 79{,}916$; $H = 1{,}00\,777$; $C = 12{,}002$; $S = 32{,}062$; $Na = 22{,}998$; $K = 39{,}107$. — Nach Messungen von R. PIRE beträgt das Normallitergewicht von CO $L_0 = 1{,}250\,11 \pm 0{,}000\,05$. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**. 864—71. 1929. Madrid, Univ.) KRÜGER.

Donald H. Andrews, *Ein Einblick in die Natur der extramolekularen Kräfte.* (Vgl. C. **1929**. I. 1185.) Wird bei *Bzl.* in die Gleichung von LINDEMANN:

$$\nu = 3{,}08 \times 10^{12} \sqrt{T_m/M\,V^{2/3}}$$

für V das Mol.-Vol. von Graphit u. nicht dasjenige von Bzl. eingesetzt, so wird die Frequenz $\vartheta = 159$ u. daraus eine mit den experimentellen Daten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Kurve für die Wärmekapazität des krystallisierten Bzl. in Abhängigkeit von der Temp. erhalten. Gleiche Übereinstimmung bei allen anderen organ. Verbb., deren Wärmekapazität zwischen 100 u. 20° absol. gemessen ist, außer Chinon. Unter Anwendung der so gewonnenen Frequenzwerte wird aus der differenzierten Gleichung von MORSE (C. **1929**. II. 3102)

$$-d\,E\,r/d\,r = 2\,a\,D\,(e^{-a\,(r-r_0)} - e^{-2\,a\,(r-r_0)})$$

die Änderung der Anziehung bei der Trennung durch chem. Kräfte angezogener Atome u. zwar für die C—C-, H—C- u. $C_6H_6 \ldots C_6H_6$-Bindungen berechnet u. in Kurven dargestellt. Vf. schließt, daß chem. Kräfte sich nicht weit über einen Atomdurchmesser hinaus von der effektiven Oberfläche eines Atoms oder Mol. erstrecken, was die Hypothese einer unimolekularen Adsorptionsschicht begünstigt. (Colloid Symposium Monograph **7**. 119—28. 1930. Baltimore [Md.], Johns Hopkins Univ.) KRÜGER.

Ernst Jänecke, *Über das System: H_2O-CO_2-NH_3, Fortsetzung.* (Nach Verss. gemeinsam mit **E. Rahlfs**.) Im Anschluß an frühere Unterss. (vgl. C. **1930**. I. 1423) beschäftigte sich Vf. mit den drei ternären Systemen: *Ammondicarbonat-Ammoncarbamat-Harnstoff, Harnstoff-Ammoncarbamat-Ammoniak* u. *Harnstoff-Dicyandiamid-Ammoniak.* Diese drei Systeme enthalten fünf neue binäre Systeme, von denen die beiden *Harnstoff-Ammoncarbamat* u. *Harnstoff-Dicyandiamid* auf der Geraden W.-Dicyandiamid liegen; die drei andern sind: *Harnstoff-Ammondicarbonat, Harnstoff-Ammoniak* u. *Dicyandiamid-Ammoniak.* Die Ergebnisse wurden graph. u. tabellar. dargestellt. Die drei ternären Systeme lassen sich mit den früheren harmon. zu einem Ganzen zusammenfügen. Die Zweisalzlinien u. Isothermen gehen ohne Knicke ineinander über. Die FF. für Carbamat u. Harnstoff erscheinen als absol. Maxima. Das Entmischungsgebiet nimmt eine geschlossene ellipt. Form an. Die verschiedenen Ausscheidungsgebiete der Verbb. fügen sich zwanglos zu einem Ganzen zusammen. Für die Verb. $CO(NH_2)\cdot NH_3$ ergeben sich zwar Isothermen, die auf der Kante Harnstoff-Ammoniak spitz auslaufen, doch kommt dies auch bei andern ternären Systemen vor u. bildet keinen Einwand gegen die Darst., in der zum ersten Male ein ternäres System untersucht wurde, das sich aus W. u. zwei für gewöhnlich gasförmigen Stoffen, CO_2 u. NH_3, aufbaut. (Ztschr. Elektrochem. **36**. 645—54. Sept. 1930. Oppau, Forschungslab.) WRESCHNER.

George W. Morey, *Analytische Methoden für die Probleme der Phasenregel.* Darst. einer mathemat. analyt. Methode u. ihrer Anwendung. (Journ. physical Chem. **34**. 1745—50. Aug. 1930. Washington, Carnegie Inst.) WRESCHNER.

Louis S. Kassel, *Die Theorie der Gasreaktionen dritter Ordnung.* (Vgl. C. **1930**. II. 1186.) Vers. einer statist. mechan. Theorie der dreimolekularen Gasrkk. (Journ. physical Chem. **34**. 1777—96. Aug. 1930. Pasadena, Californien.) WRESCHNER.

H. Schmid, *Physikalische Messungen an kurzlebigen Zwischenprodukten.* Ver-

kürzte Darst. der C. **1930**. II. 1186 referierten Arbeit. (Ztschr. Elektrochem. **36**. 769 bis 771. Sept. 1930. Wien, Techn. Hochsch.) WRESCHNER.

Hans v. Euler und **Arne Ölander**, *Die Bildung von Acetanilid in wässeriger Lösung.* (Vgl. C. **1930**. II. 2100.) Die Bldg. von Acetanilid in wss. Lsg. erfolgt nach der Gleichung:

$$CH_3 \cdot COOH + C_6H_5 \cdot NH_3^+ = CH_3 \cdot CO \cdot NH_2^+ \cdot C_6H_5 + H_2O$$

Die Rk.-Konstante beträgt $k = 6{,}48 \cdot 10^{-5}$ bei 90°. — Die Gleichgewichtskonstante beträgt bei 90°: $k = [HAc]\,[HAn^+]/[H^+]\,[Acan] = 1070$. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **149**. 364—70. Aug. 1930. Stockholm, Biochem. Lab. d. Univ.) KUTZELNIGG.

F. Rinne, *Spermien als lebende flüssige Krystalle.* Vf. weist darauf hin, daß die Spermien als fl. Krystalle angesehen werden können; dafür spricht das stereochem. Verh. sowie die opt. Anisotropie u. Doppelbrechung; auch die DEBYE-SCHERRER-Diagramme weisen auf Übereinstimmung mit den fl. Krystallen. (Nature **126**. 279. 23/8. 1930. Freiburg i. Br., Univ.) WRESCHNER.

Saul Dushman, *Kohäsion und Atomstruktur.* Nach einer Besprechung der Beziehungen zwischen Atomstruktur u. period. System werden die Theorien über die Kohäsion fester Stoffe erörtert. Die Beziehungen zwischen Zerreißfestigkeit u. Oberflächenspannung, sowie die Kohäsionseigg. von metall. Einkrystallen werden besprochen. Ferner wird der Einfluß der Temp. auf die Zerreißfestigkeit, das Kornwachstum u. die Diffusion verschiedener Metalle diskutiert. Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung beim Studium der Kohäsion. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part 2. 7—66. Juni 1929.) EDENS.

Karl F. Herzfeld, *Der Einfluß der Adsorption auf das Wachstum von Krystalloberflächen.* (Vgl. HERZFELD u. HETTICH, C. **1927**. I. 1810.) Vf. behandelt theoret. den Einfluß der Adsorption von Verunreinigungen 1. auf die Oberflächenspannung, 2. auf die Bldg. von Krystallisationszentren, 3. auf den Krystallhabitus. (Colloid Symposium Monograph **7**. 51—57. 1930. Baltimore [Md.], Johns Hopkins Univ.) KRÜ.

Erich Müller und **Kurt Schwabe**, *Durch Platinmetalle katalysierte Oxydation wäßrigen Äthylalkohols mit molekularem Sauerstoff.* (Vgl. C. **1928**. II. 851.) Als Rk.-Gefäß diente die von PAAL angegebene Schüttelente. Auf dem Boden des Gefäßes befand sich das Pt-Blech, welches mit dem Mohr des Pt-Metalls überzogen war. Nach Füllung des Rk.-Gefäßes mit der alkoh. Lsg. wurde der Katalysator als Pulver hinzugegeben u. O_2 eingeführt. Während des Schüttelns wurde die Abnahme des O_2-Vol. u. die Spannungsdifferenz der Indikatorelektrode mit einer Normalkalomelelektrode bestimmt. Als Katalysator wurde Pt, Pd u. Rb angewandt. Es wurde der Einfluß der entstehenden Essigsäure u. der Rk.-Verlauf in alkal. Lsg. untersucht. Die Katalyse der Pt-Metalle wird damit erklärt, daß das Metall H_2-entziehend wirkt, welcher dann für die Rk. mit O_2 aktiviert ist. Die Messungen des Potentials der Indikatorelektrode zeigen deutlich, daß hier in der wss. Lsg. eine Aktivierung des H_2 an glattem Pt nicht zu beobachten ist, im Gegensatz zu der Anschauung, daß bei glattem Pt doch eine Aktivierung, wenn auch eine sehr schwache im Vergleich mit einer schwammigen Oberfläche stattfinden u. daß dann das Potential der verschiedenen Oberflächen gleich hoch gefunden werden sollte, wie es beim molekularen H_2 der Fall ist. Nach der Anschauung der Vff. (vgl. C. **1929**. II. 2) findet dieses Verh. dadurch seine Erklärung, daß, für die nötige Adsorption von mindestens zwei Atomen H aus dem A.-Mol., dieses Mol. an der planen Oberfläche des Pt eine Lage einnehmen müßte, die nur sehr geringe Wahrscheinlichkeit besitzt. Bei einem Metallpulver dagegen stehen für den Angriff auf die A.-Mol. von verschiedenen Seiten Metallteilchen in beliebiger Anzahl zur Verfügung. Auch beim molekularen H_2 müssen für die Aktivierung beide Atome gleichzeitig auf das Metall treffen. Bei ihrer Nähe ist dieses aber auch an glattem Pt möglich, so daß er diesem dasselbe Potential erteilt wie dem schwammigen Pt. (Kolloid-Ztschr. **52**. 163—73. Aug. 1930. Dresden, Techn. Hochsch., Inst. f. Elektrochem. u. physikal. Chem.) SCHUSTERIUS.

Ernst Biesalski, **Wolfgang v. Kowalski** und **Alexander Wacker**, *Hydrierung mit Feinschaum und kolloiden Metallen.* II. Mitt. (I. vgl. BIESALSKI, C. **1928**. II. 1058.) Die Wrkg. der früher beschriebenen Hydrierungsmethode beruht im wesentlichen darauf, daß das Gas mit Hilfe des porösen Körpers u. des schaumerzeugenden Stoffes zu größter Aufteilung u. Berührung mit dem Dispersionsmittel u. seinen gel. Bestandteilen gelangt. Alkal. Medium verkleinert strömende Gasblasen in Fll., wobei die Blasen in verd. Alkali kleiner sind als in stärkerem, aber auch Lsgg. von *Phenol* u. *Essigsäure*, die vergänglichen Schaum bilden, erzeugen relativ kleine Bläschen. Messung der

Blasengröße verschiedener Schaumsysteme u. ihre Wrkg. bei der Katalyse von *Knallgas* ergab, daß stabile, stark capillarakt. Schaumbildner (*Saponin, Na-Stearat, Na-Oleat, Türkischrotöl, gallensaures Na, Nekal* [I. G. Farbenindustrie]) oft schon in 0,01% Lsg. einen steifen, manchmal stundenlang stabilen, sehr homogenen Schaum erzeugen; Bläschenverkleinerung u. Wrkg. bei der Katalyse die größte. Die Viscosität scheint für die Schaumbldg. bei Verbb. mit großer Oberflächenenergie nur in großen Konzz. eine Rolle zu spielen; aus anhydr. *Olivenöl, Glycerin* oder 95%ig. H_2SO_4 läßt sich z. B. bei energ. Dispergieren mit Luft ein stabiler Schaum erzielen, der aber u. a. wegen Inhomogenität für die Hydrierung unbrauchbar ist. Bildner von instabilen, schwach schäumenden Systemen sind organ. Verbb. von sehr geringer Capillaraktivität (*zimtsaures* u. *hydrozimtsaures Na*) u. alkal. reagierende anorgan. Stoffe (Na_2CO_3, $NaHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, *Na-Aluminat, K-Silicat*); Schaum z. T., sehr vergänglich u. weniger homogen; Bläschengröße u. Wrkg. bei der Katalyse oft ähnlich wie bei den Bildnern stabiler Schaume. Zusatz von *arab. Gummi* erhält den sehr vergänglichen Schaum einer Essigsäurelsg. wesentlich länger. Ohne jeden Schaum sind Schüttelverss. zufolge verd. Mineralsäuren, NH_3, NH_4Cl, Bzl., CCl_4, CS_2 u. a. — 100 ccm Knallgas konnten in Ggw. von gallensaurem Na bei Verwendung einer SK-Porzellankurve (HALDENWANGER) mit 1,8—2,2 Atü mit 0,06 bzw. 0,012 g kolloidem *Pd*, gewonnen durch sehr vorsichtige Red. mit minimalen Mengen Hydrazin, bei gewöhnlicher Temp. in 1 bzw. 5 Min. prakt. restlos katalysiert werden; H_2O_2 als Zwischenprod. nachgewiesen. Beschreibung eines App. (Lieferant E. GEISSLER & Co., Berlin) zur gasanalyt. Best. des H_2 mit überschüssigem O_2, Feinschaum u. kolloidem Pd, allgemein nur *Hydrierung* von Gasen u. Fll. — Zur Hydrierung geeignete *Ni-Sole* ließen sich nicht gewinnen; nach DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen von **Ulrich Hoffmann** lag in den Präparaten nicht kolloides Ni, eher kolloides NiO oder Suboxyd vor. Die Existenz wss. Ni-Sole scheint daher zweifelhaft. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 1698—1707. 9/7. 1930. Berlin, Techn. Hochsch.) KRÜGER.

P. H. Emmett und **Stephen Brunauer**, *Vergiftungswirkung von Wasserdampf unter hohem Druck auf Ammoniakkatalysatoren.* Die Vergiftungswrkg. wurde bei 450° bis zu 100 at Druck u. verschiedenen Partialdrucken von W.-Dampf von 0,08% bis 0,64% untersucht. Die O_2-Menge, die durch den Katalysator zurückgehalten wurde ist proportional $\sqrt{P_{H_2O}/P_{H_2}}$. Sehr akt. Katalysatoren sind imstande, mehr O_2 zurückzuhalten. Die Vergiftung von doppelt ($Al_2O_3 + K_2O$) u. einfach (Al_2O_3) aktivierten (promoted) Katalysatoren ist fast ganz reversibel. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2682—93. Juli 1930. Washington, D. C., Bureau of Chem. and Soils.) SCHUSTERIUS.

Ernst Artschwaeger, Dictionary of biological equivalents, German-english. London: Baillière 1930. (230 S.) 8°. 20 s. net.

A. Strohl, Leçons de physico-chimie, a l'usage des médecins et des biologistes. Paris: Masson et Cie. 1930. (284 S.) 8°. 40 fr.

Adolf Windaus, Nobel-Vortrag. (Les Prix Nobel en 1929.) Stockholm: P. A. Norstedt & Fils 1929. (19 S.) 8°.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

W. H. Rodebush und **W. A. Nichols jr.**, *Ein Versuch zur Bestimmung des Kernmoments.* Analog dem STERN-GERLACH-Vers. wurde ein Jodstrahl aus einem Spalt von 0,02 mm durch ein inhomogenes Magnetfeld geschickt u. an einer mit fl. Luft gekühlten Oberfläche unter vermindertem Druck kondensiert. Infolge des langen Weges, den der Strahl zurückzulegen hatte, wurde seine Abbildung auf der photograph. Platte unscharf u. es konnte eine Ablenkung nicht mit Sicherheit beobachtet werden. (Journ. Amer. chem Soc. **52**. 3024—25. Juli 1930. Urbana [Illinois], Chem. Lab. of the Univ.) SCHUSTERIUS.

Erik Rudberg, *Einzelstöße zwischen Elektronen und Stickstoffmolekülen.* Die von einer Glühkathode ausgehenden Elektronen werden auf kurzem Wege auf eine bestimmte Geschwindigkeit (80—600 V) gebracht. Sie durchdringen einen Stossraum, in dem sich N_2 vom Drucke $1—4 \cdot 10^{-2}$ mm befindet. Das aus dem Stoßraum austretende Elektronenbündel gelangt in einen Zylinderkondensator, der in üblicher Weise zur Geschwindigkeitsanalyse benutzt wird. Aus dem so erhaltenen Geschwindigkeitsspektrum ergeben sich quantenhafte Energieverluste, die zum großen Teil auf Anregungsstufen des N_2 zurückgeführt werden (9,25, 12,8, 13,9, 15,8 V), zum Teil durch

Stöße an metall. Hindernissen (Schlitze, Gitter) bedingt sind. (Nature **126**. 165—66. 2/8. 1930. Nobel Institut, Experimentalfältet.) Brüche.

St. v. Náray-Szabó, *Ein auf der Krystallstruktur basierendes Silicatsystem.* Das System gründet sich auf Ergebnisse von W. L. Bragg u. Mitarbeitern (vgl. C. **1930**. II. 1657) u. umfaßt nur krystallisierte Verbb. — Es ist keine Silicatstruktur bekannt, in der die Umrisse von getrennten chem. Molekülen feststellbar sind, d. h. die aufbauenden Elemente sind ionisiert. Wegen ihrer Größe bestimmend für den Aufbau sind die Sauerstoffionen, welche eine tetraedr. Gruppe um Si bilden. Diese SiO_4-Tetraeder sind unabhängig voneinander, wenn das Verhältnis Si : O = 1 : 4 oder mehr beträgt. Bei kleinerer Verhältniszahl treten unter den SiO_4-Gruppen Verkettungen auf dadurch, daß 1 oder mehrere O-Ionen gemeinsam werden; diese Tatsache bildet die Grundlage der Systematisierung. — Wenn 1 O-Ion 2 Tetraedern angehört, entsteht die Gruppe (SiO_3)—O—(SiO_3) oder (Si_2O_7). Erfahrungsgemäß haben 2 Tetraeder immer nur e i n O-Ion gemeinsam. Die Verkettung kann beliebig fortgesetzt werden, es entstehen derart größere Gruppen, z. B. (SiO_3)—O—(SiO_2)—O—(SiO_3) oder (Si_3O_{10}), Ringe oder auch offene Ketten: —O—(SiO_2)—O—(SiO_2)—O— das ist $(SiO_3)_n$. Die einfachen Ketten können auch verdoppelt werden (Amphibolreihe), dann gehören 3 Ecken jedes Tetraeders zugleich anderen Tetraedern an, entsprechend der Formel (Si_4O_{11}). Wenn die Aneinanderfügung der Ketten in einer Ebene unendlich fortgesetzt wird, so erhält man eine Si-O-Fläche der Zus. (Si_4O_{10}). Schließlich, wenn alle Ecken jedes Tetraeders zugleich anderen Tetraedern angehören, entsteht ein dreidimensionales Si-O-Netzgitter, wie in den Polymorphen von $(SiO_2)_n$. — Vf. diskutiert dann die offenen Strukturen mit Ersatz von Si durch Al, ferner die Silicate, welche auch andere Anionen enthalten. Abweichende Strukturen sind die „bas. Zweige" der Grundformen, sie enthalten im einfachsten Falle eine Metallhydroxydebene eingeschaltet. — In einer Tabelle sind die wichtigsten Mineralien nach diesem System klassifiziert. — Anschließend behandelt Vf. einige allgemeine Eigg. der Silicate, wie Härte, Festigkeit des Gitters, chem. Aktivität. Die Härte wird verursacht durch dichte Packung u. resultierende starke Anziehung der Ionen, die Festigkeit der Gitter bei chem. Umsetzungen (Elektrolyse, Rkk. von Zeolithen) durch die elektrostat. Absättigung der gemeinsamen O-Ionen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. **9**. 356—77. Aug. 1930. Manchester, Physikal. Inst. d. Univ.) Skaliks.

H. Möller, *Das Krystallgitter des Eisensilicides FeSi.* Zur Prüfung der Angaben von Phragmén (C. **1924**. I. 743) führte Vf. eine Neubest. der Krystallstruktur von FeSi, welches durch Zusammenschmelzen von Armco-Eisen mit Si hergestellt war, nach der Debye-Scherrer-Methode aus. Die Auswertung ergab ein einfaches kub. Translationsgitter Γ_6 mit einer Würfelkante a = 4,46 Å. Aus a u. der D. (6,23) ergibt sich ein Inhalt von 4 FeSi im Elementarkubus. Zur Best. der Raumgruppe u. der Atomlagen wurde die Verteilung der Intensitäten auf die einzelnen Interferenzlinien diskutiert. Es ergab sich, daß nur in der Raumgruppe T^4 eine Atomanordnung angegeben werden kann, bei der berechnete u. beobachtete Intensitätsverteilung in befriedigender Übereinstimmung stehen. Mit den Werten u = 0,1340 u. v = 0,8445 ergeben sich als Abstände benachbarter Fe- u. Si-Atome die Werte 2,24, 2,34 u. 2,52 Å; als kleinster Abstand Fe-Fe ergibt sich 2,74 Å, als kleinster Abstand Si-Si 2,76 Å. (Naturwiss. **18**. 734—35. 15/8. 1930. Düsseldorf, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung.) Klever.

S. H. Piper und **T. Malkin**, *Krystallstruktur normaler Paraffine.* Sehr reine Präparate von *Hexakosan* u. *Tetratriakontan* zeigten bei Zimmertemp. zwei stabile Krystallformen, eine davon entsprach der von Müller (vgl. C. **1930**. II. 1826) gefundenen n. *A*-Form, die zweite Form mit geringerem Gitterabstand war aber nicht die Müllersche *B*-Form, sondern eine andere, die von den Vff. als *C*-Form bezeichnet wird. Diese *C*-Form scheint ein Kennzeichen für besondere Reinheit zu sein, bei weniger reinen Präparaten von *Triakontan* wurde nur die n. *A*-Form gefunden. Es ist möglich, daß reine KW-stoffe mit gerader Anzahl von C-Atomen in der *C*-Form krystallisieren, wenn die Kette 26 oder mehr C-Atome enthält, im Gegensatz zu den Paraffinen mit ungerader Anzahl von C-Atomen. Das von Müller (vgl. C. **1929**. I. 192) untersuchte *Nonakosan* von höchster Reinheit zeigte die *A*-Form. Dies steht im Einklang mit dem Verh. monobas. Fettsäuren mit 16 oder mehr C-Atomen, bei diesen zeigen die geradzahligen Glieder zwei stabile Krystallformen, während die ungeradzahligen nur in einer Modifikation auftreten. Die Unterschiede im Verh. der geradzahligen u. der ungeradzahligen Glieder lassen sich geometr. erklären. (Nature **126**. 278. 23/8. 1930. Bristol, Univ.) Wreschner.

P. Debye, *Interferometrische Bestimmung der Struktur von Einzelmolekülen.* (Vgl. C. **1930**. II. 1497.) Messungen der Röntgeninterferenzen des Mol. CCl_4 liefern einen direkten experimentellen Beweis dafür, daß die 4 Cl-Atome in der Tat an den Ecken eines regulären Tetraeders angeordnet sind. Bei Unterss. von $CHCl_3$, CH_2Cl_2 u. CH_3Cl zeigte sich, daß die beobachtete Interferenzerscheinung mit abnehmender Zahl stark streuender Zentren (Cl-Atome) undeutlicher wird; die Sachlage ist analog der bei einem Gitter, das ursprünglich aus 4 Spalten zusammengesetzt war u. dessen Spaltzahl man dann auf 3, 2 u. endlich 1 heruntersetzen würde. Die Intensitätskurven weisen darauf hin, daß das Tetraeder bei den aufeinanderfolgenden Substitutionen von Cl durch H nicht regulär bleibt, sondern verzerrt wird, wodurch der Abstand von Cl zu Cl sich ändert. Eine genaue Best. dieser Verzerrung ist nur möglich, wenn gleichzeitig der Einfluß der Atomgröße gebührend berücksichtigt wird. Die Rechnung ergibt eine Abstandsvermehrung bei Verminderung der Zahl der Cl-Atome, die als ein Spreizen der Valenzrichtung C-Cl vorzustellen ist; man kommt damit zu derselben Schlußfolgerung, die man auch auf Grund der Werte für die Dipolmomente zu ziehen hat. Am Mol. CH_2Cl_2 wurde zuerst nachgewiesen, daß die 2 Cl-Atome den Atomrest genügend stark überstrahlen, um ihre Interferenz noch beobachtbar zu machen. Danach ist es möglich, eine beliebige Strecke innerhalb eines Mol. zu messen, indem man in den beiden Endpunkten der Strecke genügend schwere Atome chem. substituiert; tatsächlich gibt CS_2 wesentlich ausgeprägtere Interferenzen als CO_2. Die beiden cis-trans-isomeren Moll. $C_2H_2Cl_2$ wurden interferometr. untersucht; in Übereinstimmung mit der chem. Formel wurde bei der cis-Verb. ein wesentlich kleinerer Abstand der beiden Cl-Atome gefunden als bei der trans-Verb. Am Mol. *1,2-*$C_2H_4Cl_2$ wurde die Frage nach der freien Drehbarkeit um eine einfache C-C-Bindung studiert; es zeigten sich sehr deutliche Interferenzen, die auf jeden Fall unverträglich sind mit einer wirklich freien Drehbarkeit der beiden Hälften CH_2Cl um die Verbindungslinie C-C. (Ztschr. Elektrochem. **36**. 612—15. Sept. 1930. Leipzig, Univ.) Wreschner.

Otto Stelling, *Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und K-Röntgenabsorptionsspektren.* (Vgl. Stelling u. Olsson, C. **1930**. I. 3152.) Das *K*-Röntgenabsorptionsspektrum eines Elementes ist in hohem Grade von konstitutiven Einflüssen abhängig. In einem zusammenfassenden Vortrag, der hauptsächlich *P*, *S* u. *Cl* behandelt, stellt Vf. die bis jetzt bekannten Faktoren zusammen, die für die Wellenlängenverschiebung der Hauptabsorptionskonstante eines leichteren Elements bestimmend sind: allotrope Modifikationen eines Elements, Valenzstadium des Atoms, Anzahl u. Art der unmittelbar an das absorbierende Atom gebundenen Atome, Ionenabstand, Gittertypus u. Elektronenkonfiguration des Kations, räumliche Anordnung der Atome. Die untersuchten anorgan. u. organ. Verbb. u. ihre Absorptionskanten sind in Tabellen zusammengestellt, die den Weg zeigen, wie diese ausgeprägte konstitutive Eig. bei der Erforschung des Mol.-Baues zu verwenden ist, doch muß zu diesem Zwecke das experimentelle Material noch stark vergrößert werden. Eine theoret. Deutung der Vers.-Ergebnisse ist bisher noch nicht gelungen. (Ztschr. Elektrochem. **36**. 605—11. Sept. 1930. Lund, Univ.) Wreschner.

Franz Skaupy und **Gerhard Liebmann**, *Die Temperaturstrahlung von nichtmetallischen Körpern insbesondere Oxyden.* (Vgl. C. **1930**. II. 9.) Es wurde das Absorptionsvermögen von Al_2O_3, ThO_2, MgO bei verschiedenen Wellenlängen u. Tempp. sowie bei verschiedenen Korngrößen untersucht. Es zeigte sich, daß das Absorptionsvermögen u. damit auch die Emission von Licht u. Wärme bei solchen Oxyden durch Verkleinerung des Kornes beträchtlich herabgesetzt werden kann. Bei selektiv strahlenden nichtmetall. Körpern (Rubin, Auermasse) muß die Erniedrigung der Korngröße schließlich eine Abnahme des Absorptionsvermögens im ganzen Spektralgebiet bewirken, so daß bei genügend feinem Korn dieselbe oder bessere Selektivität der Strahlung erzielt wird, als beim Einkrystall derselben Substanz. Diese Ergebnisse sind besonders für die Heiz- u. Lichttechnik von Bedeutung. (Ztschr. Elektrochem. **36**. 784—86. Sept. 1930. Berlin.) Wreschner.

Louis Natanson, *Veränderungen der relativen Intensitäten im Resonanzspektrum des Selens.* Theoret. hängen die Emissionsintensitäten von einem oberen zu verschiedenen unteren Zuständen nur von den Wahrscheinlichkeiten der Übergänge ab; indessen man schon Abweichungen davon beim S_2-Spektrum (Swings, C. **1930**. II. 2105.) beobachtet. Im Se_2 wird das Resonanzspektrum mit der Hg-Linie 4047 Å erzeugt bei 4 mm oder 35 mm Se-Druck; für den letzteren Druck wird noch eine Vergleichsmessung mit einem Absorptionstrog mit Se-Dampf im Fluorescenzlicht aus-

geführt. Die Temp. betrug konstant 600°. In der Reihe der beobachteten Rotationsdubletts nimmt im allgemeinen mit steigendem Druck die langwellige Komponente im Verhältnis zur kurzwelligen an Intensität zu, das zweite Dublett hingegen zeigt das umgekehrte Verh. Auch die Verteilung zwischen verschiedenen Dubletts ist druckabhängig. Die Stöße bei Druckerhöhung bewirken nicht ein Erscheinen der benachbarten Rotationsniveaus. (Compt. rend. Acad. Sciences **191**. 294—96. 11/8. 1930.) Beu.

Karl Wien, *Über die Trennung der Funken- und Bogenlinien von Sauerstoff und Stickstoff im äußersten Ultraviolett.* In einen Vakuumspektrographen mit 50 cm-Konkavgitter wird ein Kanalstrahl eingeschickt, der an der Stelle des Spaltes läuft. Ein Kondensator zu beiden Seiten des Strahls bewirkt eine Ablenkung der Ionen (bei ca. 6000 V. Aufladung), dagegen laufen die Atome ungestört. Die Spektrallinien der Atome erscheinen also auf der Platte als gerade Striche, die der Ionen als schräge. Der Astigmatismus des Gitters ist gering. Mit Hilfe von Pumpen wird im Spektrographen ein Druck von ca. 10^{-3} bis 10^{-4} mm Hg aufrechterhalten, die Justierung erfolgte durch Aufnahme der Lyman-Serie. In Stickstoff wurden gefunden: N^{I} 1492, 1243, 1200, 1168, 1134, 963, 951 Å; N^{II} 1085, 915 Å. In Sauerstoff: O^{I} 1306,990 Å; 834 Å mit unsicherer Zuordnung. In He wurde nach der zweiten Serie des H^{II} gesucht. Das erste Glied 1640 Å wurde trotz langer Belichtungszeit nicht gefunden, das zweite fällt mit dem ersten Glied der Lyman-Serie zusammen. Als Verunreinigung wurde die Linie 1334 Å des C^{II} beobachtet. (Ann. Physik [5]. **5**. 553—60. 28/6. 1930. München, Physik. Inst. d. Univ.) Beutler

G. Herzberg, *Prädissoziation des Phosphormoleküls P_2.* (Vgl. C. **1930**. II. 869.) Das Emissionsspektrum des P-Dampfs zeigt ein Emissionsspektrum mit einem ausgedehnten Bandensystem von 3500 Å bis ins ferne Ultraviolett, dessen langwelliger Teil analysiert wurde. Das kurzwellige Gebiet zeigt Schwierigkeiten in der Analyse wegen Überlappungen u. Schwingungsstörungen. Nur Banden bis zu einem gewissen v' der oberen Schwingungsquantenzahl erscheinen, die Intensität bricht dort plötzlich bei einer gewissen kleinen Rotationsquantenzahl ab. In dem nächst niedrigeren Schwingungsterm ($v' - 1$) erfolgt der Abbruch bei einem höheren Rotationsquantum, in den noch niedrigeren Schwingungstermen wird kein Intensitätsabfall mehr bemerkt. Das Absorptionsspektrum wurde noch nicht für P_2 beobachtet; es müßte für diese Abbruchstellen den Beginn der Prädissoziation zeigen. Hier wäre also bei einem bestimmten Rotationsquantum ein plötzliches Einsetzen der Prädissoziation zu erwarten; bisher war diese Grenze weniger scharf für ein bestimmtes Schwingungsquant aufgefunden worden. Ein Abbruch von Banden bei einem bestimmten Rotquant in Emission war bisher nur bei Hydridmolekülen bekannt; außer Prädissoziation konnte auch der Zerfall infolge Rotation als Ursache dafür angesehen werden (nach Oldenberg). Diese letztere Erklärung fällt für P_2 infolge der Harmonizität der Schwingungsquanten fort. — Die Dissoziationswärme des P_2-Mol. wird zu < 45 kcal geschätzt, eine genaue Best. ist nicht möglich, weil v'' (die Endschwingungszahl) unbekannt ist. (Nature **126**. 239—40. 16/8. 1930. Univ. of Bristol, H. H. Wills Physical. Lab.) Beu.

W. Finkelnburg, *Zur Frage der Deutung des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums.* Das kontinuierliche Spektrum des H_2 (vgl. C. **1930**. I. 1894) wird in einer Entladung durch Elektronen von 12,6 bis $< 13,9$ V. Geschwindigkeit angeregt, wie aus Aufnahmen mit „Anregungsdispersion" nach Lau u. Reichenheim hervorgeht. Im Termsystem des H_2 entspricht dieser Energie der Term $2^3\Sigma$ mit 3 (u. mehr) Schwingungsquanten. Die Emission des Kontinuum erfolgt nach (Winans u. Stueckelberg) durch Übergang zu dem instabilen Term $1^3\Sigma$, der sofort in zwei H-Atome mit kinet. Energie dissoziiert. Es wird angenommen, daß dieser Übergang erst bei höheren Schwingungsquanten intensiv wird. Druckerhöhung (auf einige mm) bewirkt Verstärkung des Kontinuums infolge Begrenzung der Elektronengeschwindigkeit u. Anregung des krit. Schwingungsterms durch Stöße von Molekülen. Die obere Grenze ($< 13,9$ V.) der Anregung des Kontinuums wird durch einen Abfall der Anregungsausbeute der Elektronenstöße bei viel größeren als den krit. Geschwindigkeiten erklärt, wie dies bei He u. Hg für Singulett-Triplettübergänge bekannt ist. Die H-Atome, die aus $2^3\Sigma$-H_2 nach Ausstrahlung des Kontinuums entstehen, müßten eine Geschwindigkeit von 10^6 cm/sec besitzen. Das Kontinuum ist sicher nicht dem H_2^+ zuzuschreiben. (Ztschr. Physik **62**. 624—35. 25/6. 1930. Berlin, Univ., Physik.-chem. Inst.) Beutler.

L. S. Ornstein und **H. C. Burger**, *Intensitätsverhältnis von Balmer- und Paschenlinien.* Aus der Quantenmechanik sind die absol. Übergangswahrscheinlichkeiten im

H-Atomspektrum berechnet worden. Das beobachtete Intensitätsverhältnis verschiedener Übergänge folgt aus jenen Zahlen u. den Zahlen für die Besetzung der einzelnen Terme. Für Vergleich der Balmer-Serie (H_α, H_β, H_γ . . .) mit der Paschen-Serie (P_α, P_β . . .) wird das Intensitätsverhältnis verschieden, je nachdem, ob die Besetzung der Terme gemäß den statist. Gewichten oder gemäß individuellen Anregungsfunktionen der Terme erfolgt ist. Für einen ersten Fall ergibt sich: $H_\beta/P_\alpha = 3{,}6$; $H_\gamma/P_\beta = 3{,}4$; $H_\delta/P_\gamma = 3{,}4$; für Anregung der P-Terme allein (analog der Absorption von Strahlung) entsprechend 11,0, 8,2, 7,7. Experimentell wurde die Strahlung eines Woodschen Rohres mit Fluoritmonochromator u. Vakuumthermoelement zwecks Intensitätsmessung untersucht; Eichung im Sichtbaren u. Ultrarot mittels Normallampe. Als Ergebnis wurde im Druckbereich 0,001—0,1 mm bei Belastungsbereich 100—300 mA. ein konstantes Intensitätsverhältnis gefunden: $H_\beta/P_\alpha = 2{,}6$; $H_\gamma/P_\beta = 2{,}5$; $H_\delta/H_\gamma = 2$, das also außerhalb der erwarteten Intervalle liegt. Es wird die Möglichkeit angedeutet, daß die Anregungsfunktion des H-Atoms für 4-quantige u. höhere Zustände die Reihenfolge S, D, F, P zeigen. (Ztschr. Physik **62**. 636—39. 25/6. 1930. Utrecht, Univ., Physikal. Inst.) Beutler.

Toshio Takamine und **Taro Suga**, *Eine Methode für die Erweiterung der Balmerserie im Laboratorium.* Durch ein Entladungsrohr aus Pyrexglas von 1,5 m Länge u. 40 cm Weite mit Eisenelektroden in Quarzmänteln zirkulierte Ne bei 1 mm Druck. Die Entladung lieferte ein 1 kW-Transformator für 25000 V. mit Leydenerflaschen u. einer Funkenstrecke von 1 cm geschaltet. Die Linien der Balmerserie erscheinen nach einigen Stunden bis zum 25. Glied im Spektrographen mit 6,4 Å/mm Dispersion; die Wellenlängen stimmen mit den von Paschen-Götze angegebenen überein, die Breite der Linien ist infolge Stark-Effekt fast 0,5 Å. — Die Variation der Gase zeigt, daß Ne eine längere Balmer-Serie liefert als Ar. Als Erklärung wird angenommen, daß metastabiles Ne mit 16,3 V. Anregungsspannung zunächst H_2 in H_2^+ u. ein Elektron im Stoß spaltet (15,9 V. Ionsiserungsenergie), daß H_2^+ weiterhin durch Elektronenstoß in $H^+ + H$ zerlegt wird (2,7 V.). So wird eine hohe H-Atomkonz. geschaffen, die infolge der Weite des Gefäßes erhalten bleibt. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. **14**. 117—22. 3/9. 1930. Tokyo, Inst. of Phys. a. Chem. Res.) Beutler.

A. L. Narayan, **P. Pattabhi** und **A. S. Rao**, *Spektren des zweifach und dreifach ionisierten Thalliums.* Tl^{III}: Der tiefste Term ist ein verkehrter ^2D-Term ($5d^9\,6s^2$) mit einer Aufspaltung von 18618 cm^{-1}, zu ^2P führen die Linien $\nu = 76150$, 81884 u. 100452 cm^{-1}. Außerdem wurden Quartetterme ($5d^9\,6s\,6p$) u. ($5d^9\,6s\,6d$) identifiziert mit 40 Linien im fernen Ultraviolett. — Tl^{IV}. Es wurden Kombinationen von Triplett u. Singulettermen identifiziert. — In beiden Spektren sind die Intensitäten, Termdifferenzen u. Intervallverhältnisse von der richtigen Größe gefunden worden. (Nature **126**. 434. 20/9. 1930. Kodaikanal Observ., India.) Beutler.

F. Holweck und **L. Wertenstein**, *Ionisierungspotential der Radiumemanation.* Mit der Hertzschen Methode wird das Ionisierungspotential von RaEm bestimmt, wobei die Kompensation der negativen Raumladung durch positive Ionen beobachtet wird, die durch die beschleunigten Elektronen einer Hilfskathode mit einem getrennten Beschleunigungsgitter erzeugt werden. RaEm stand in einem Druck von 0,8 bar zur Verfügung; durch Verss. mit Xe bei ähnlichem Druck wird gezeigt, daß die Methode dort noch gut brauchbar ist. Mit Kr u. Xe wird das Kontaktpotential bestimmt. Die α-Strahlung der RaEm kann vernachlässigt werden; auf Reinigung u. Freiheit von Hg u. CO_2 wird besonders geachtet. Das Ionisierungspotential wird zu 10,7 V. bestimmt u. stets in guter Übereinstimmung mit dem Werte, den Rasmussen (C. **1930**. I. 1898) aus der Unters. des Spektrums ableitete. (Nature **126**. 433. 20/9. 1930. Radiolog. Lab., Scient. Soc. of Warsaw.) Beutler.

S. Tolansky, *Feinstruktur in den Singulettserien des Quecksilbers.* Bei Erregung mit einer hochfrequenten elektrodenlosen Entladung werden die Singuletterme besonders stark angeregt. Die Linie $6\,^1P_1$—$8\,^1S_0$ wurde mit Fabry-Perot-Interferometer einfach u. schmal (< 0,004 Å) gefunden, sie zeigt bei starker Überexposition einen schwachen u. 2 sehr schwache Trabanten in den ungefähren Intervallen — 0,012, 0, + 0,009, + 0,031 Å. Die Trabanten sind so schwach, daß die Linie als Lichtquelle für interferometr. Zwecke bei n. Belichtung anwendbar ist. — Die Linie $6\,^1P_1$—$9\,^1S_0$ ist auch komplex, ebenso $7\,^1S_0$—$8\,^1P_1$, $7\,^1S_0$—$9\,^1P_1$, $7\,^3S_1$—$8\,^1P_1$, $7\,^3S_1$—$9\,^1P_1$. — Die beiden Glieder der Serie $6\,^1S_0$—$m\,^1P_1$ haben Sextettstruktur, sowohl Anfangs- wie Endzustand müssen also vielfach sein. Ein Kernspin als Ursache der Feinstruktur würde bei $^1S_0$ ($j = 0$) keine Aufspaltung ergeben. Ein Dublett liegt aber mindestens

vor. Die Möglichkeit eines Isotopieeffekts ergibt nur 0,00001 Å als Aufspaltung, wenn lediglich die Rydberg-Konstante der Einw. der M. unterliegt. Wenn nach Schüler u. Brück nur die ungeradzahligen Atomgewichte einen Kernspin haben, können zwei $^1S_0$-Niveaus resultieren: $f = 0 + 0 = 0$ für geradzahlige, $f = 0 + i = i$ für ungeradzahlige Atomgewichte, u. bei verschiedenen i-Werten noch mehrere f-Werte. Eine ausführliche Darst. erscheint bald. (Nature **126**. 433—34. 20/9. 1930. Physics Dept., Armstrong Coll., Newcastle-upon-Tyne.) Beutler.

G. Bruhat und **J. Terrien**, *Über die Ultraviolettabsorption von Weinsäurelösungen: Einfluß der Konzentration.* (Vgl. C. **1930**. I. 3159. II. 1833.) Vff. untersuchen die Absorption wss. Weinsäurelsgg. mit den Hg-Linien 2537 u. 2804 u. stellen unter Berücksichtigung der Eigenabsorption des W. fest, daß in Konzz. von 0,16—3,3 Moll. im Liter Weinsäure dem Beerschen Gesetz gehorcht. Die zur Erklärung der anormalen Rotationsdispersion oft gemachte Annahme, daß in Weinsäurelsgg. zwei Gleichgewichtsformen mit verschiedener Absorption vorliegen, entbehrt also jeder Grundlage. — In gewöhnlichen Glasgefäßen ließen sich (infolge der Aufnahme von Alkali durch die Lsgg.) keine gut reproduzierbaren Werte messen, obwohl die Drehung sich nicht merkbar änderte. In Quarz ist der Fehler höchstens 3%. Die Werte von Kreusler (Ann. d. Phys. **6** [1901]. 420) für die opt. Dichte des W. sind zwischen 2800 u. 2500 Å zu hoch. (Compt. rend. Acad. Sciences **191**. 37—39. 7/7. 1930.) Bergmann.

R. Robertson und **J. J. Fox**, *Ramanspektrum von Diamant.* (Vgl. C. **1930**. II. 875.) Bei Unterss. des infraroten u. ultravioletten Spektrums von Diamanten fanden Vff. einen Stein, der im Gegensatz zu den anderen sowohl im Infrarot (bei ca. 8 μ), als auch im Ultraviolett (bis $\lambda = 2300$) durchsichtig ist. Mit diesem Diamanten wurden 17 Ramanlinien identifiziert, die von Hg-Linien aus dem Gebiet von $\lambda = 4358$ bis $\lambda = 2378$ stammten. Der mittlere Wert aller Differenzen beträgt 1333 cm^{-1} in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ramaswamy u. Bhagavantam (vgl. C. **1930**. II. 2233); dies entspricht 7,5 μ, eine infrarote Bande bei 8 μ wurde bei den meisten Diamanten gefunden. Mit einem Quarzspektrographen ist die von den ind. Forschern gefundene diffuse Bande $\lambda = 4156$ ziemlich stark; wenn diese von $\lambda = 4046{,}6$ stammt, so entspricht der Wert $\Delta\nu = 651$ cm^{-1} ca. 15,4 μ. Die Reinkobersche infrarote Bande bei 14 μ wurde aber in keinem der untersuchten Diamantspektren gefunden, auch entdeckten Vff. keine andere Ramanlinie mit dieser Frequenzdifferenz. Es gibt aber einige Stellen im ultravioletten Ramanspektrum, wo solche eine Linie durch unveränderte Hg-Linien überdeckt sein könnte. (Nature **126**. 279. 23/8. 1930. London, Staatl. Lab.) Wreschner.

Hubert N. Alyea, *Kettenreaktionen durch Einwirkung von Licht und α-Strahlen.* Frühere Arbeiten über die HCl-Bldg., die Synthese von Phosgen, von Hexachlorobenzol u. die Oxydation von Natriumsulfit werden besprochen u. der Rk.-Mechanismus unter Einw. von Licht u. α-Strahlung diskutiert. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2743 bis 2745. Juli 1930. Minneapolis [Minnesota], School of Chem. of the Univ.) Schust.

C. C. Palit und **N. R. Dhar**, *Die photochemische Oxydation von Salzen einiger organischer Säuren, Lecithin, Cholesterin und einiger Nahrungsmittel durch Luft.* (Vgl. C. **1930**. I. 3688. II. 1501.) In Verfolg der früheren Verss. wird die Oxydation quantitativ verfolgt bei: *Na-Formiat, Na-Tartrat, Glucose, Stärke, Glykogen, Glykokoll, α-Alanin, Hippursäure, Harnstoff, harnsaures Na, K-Stearat, K-Oleat, Citronensäure, Milchsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Lecithin, Cholesterin, Olivenöl, Butter, Milch, Eiweiß, Eigelb, Rohrzucker.* Die Oxydation der Stoffe wird durch geeignete Sensibilisatoren bei durchströmender Luft u. im Sonnenlicht gesteigert. Zwischenprodd. konnten als Peroxyde nur bei Cholesterin, Olivenöl u. Butter festgestellt werden; diese Peroxyde vermögen Glucose zu oxydieren. Vff. finden dieselbe Reihenfolge der photochem. Oxydation wie im tier. Organismus. Die oxydierte Menge ist abhängig von Belichtungszeit u. auffallender Lichtmenge, bei Glucose, *Milchzucker* u. α-Alanin entspricht die oxydierte Menge annähernd dem Einsteinschen Äquivalentgesetz. (Journ. physical Chem. **34**. 993—1005. Mai 1930. Allahabad, Univ. Chem. Lab.) Brill.

W. E. Roseveare, *Die photochemische Reaktion zwischen Kaliumoxalat und Quecksilberchlorid unter Einwirkung von Röntgenstrahlen.* Den Resultaten der Unterss. der photochem. Rk. $2\,HgCl_2 + C_2O_4^{--} = Hg_2Cl_2 + 2\,Cl^- + 2\,CO_2$ hafteten bisher dreierlei Unsicherheiten an, nämlich die Katalyse durch Spuren von Eisensalzen, die Störung durch die Ggw. von O_2 u. die Bldg. eines weißen Präzipitats, welches das Licht reflektiert, welche den durch die Lsg. absorbierten Lichtbetrag ungewiß machten. Diese Unsicherheiten haben die Vff. vermieden. Die Rk. wird durch folgende

Gleichung dargestellt: $d\,x/d\,t = [K\,(HgCl_2\,C_2O_4^{--})]/[0{,}0823 + (O_2) + 7630\ (FeCl_3)]$, wo $HgCl_2C_2O_4^{--} = 0{,}01\,(HgCl_2)\,(C_2O_4^{--})$ ist. Die O_2-Konz. ist in cm Hg u. die anderen Konzz. in Molen pro Liter angegeben. In allen Fällen war die einfallende Strahlung konstant u. wurde vollständig absorbiert. Die Gleichung gilt nur, wenn O_2 u. $FeCl_3$ nicht gleichzeitig anwesend sind, andernfalls eine induzierte dunkle Rk. überlagert wird. Der große Energieeffekt deutet auf eine Kettenrk. hin. Es ist wahrscheinlich, daß der erste Schritt ein Komplexabbau nach der Gleichung:

$$HgCl_2C_2O_4^{--} + \text{Energie} = HgCl + Cl^- + C_2O_4^-$$

ist. Das halboxydierte Oxalat $C_2O_4^-$ würde dann das $HgCl_4$ in ein anderes $HgCl_2C_2O_4^{--}$ reduzieren u. die Rk.-Energie kann dann das Oxalation in dem Komplex zum Zerfall bringen, welches Prodd. gibt, die auf demselben Wege reagieren können, wie das halboxydierte Oxalat. Diese Ketten würden enden, wenn die intermediären Prodd. durch O_2 oder $FeCl_3$ oxydiert werden. Dieser Mechanismus ist in Übereinstimmung mit der obigen Rk.-Gleichung. Der beobachtete Temp.-Koeffizient summiert sich aus den Koeffizienten der Rk. u. der Dissoziation der Komplexionen. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2612—19. Juli 1930. Madison, Univ. of Wisconsin.) SCHUSTERIUS.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

O. Hassel, *Neuere Studien über elektrische Momente.* (Vgl. HASSEL u. NAESHAGEN C. **1930**. II. 1956.) Für den Fall zweier polarer Mol.-Sorten in Bzl. wurde eine Formel abgeleitet, deren Gültigkeit durch Messungen der DE. u. des Brechungsexponenten der gemischten Lsg. geprüft werden konnte. Eine stärkere Abweichung der berechneten u. gemessenen Werte würde auf eine gegenseitige Beeinflussung der beiden polaren Mol.-Sorten in der gemischten Lsg. schließen lassen. Die Vers.-Ergebnisse deuten darauf hin, daß dieser Effekt selten ist, doch wurde ein solcher bei Ä. u. Chlf. in Bzl. deutlich beobachtet. Die scheinbare Seltenheit einer starken gegenseitigen Beeinflussung zweier polarer Mol.-Sorten in Bzl.-Lsg. veranlaßte Vf. zu Verss. über die Verwendbarkeit von Dipolfll. bei der Best. elektr. Momente. Die Vers.-Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt; diese zeigt, daß man mit der Anwendung der betreffenden Lösungsmm. auskommt, solange man sich mit einem ungefähren Wert des Momentes begnügt, daß man jedoch immer versuchen muß, mit einem Lösungsmittel von möglichst kleinem Eigenmoment zu arbeiten. Zum Schluß werden noch einige neue Beststt. der Momente organ. Moll. erwähnt, die in Bzl.-Lsg. bei 18° ausgeführt wurden: *p-Chloranilin* 2,93, *p-Nitrobenzonitril* 0,72, *Phenylcarbylamin* 3,49, *Phenylisocyanat* 2,34, *Hydrobenzoin* 2,33 u. *Isohydrobenzoin* 2,39; die Werte dieser Momente werden in bezug auf die Mol.-Struktur diskutiert. (Ztschr. Elektrochem. **36**. 735—36. Sept. 1930. Oslo.) WRESCHNER.

Takeshi Nishi und **Yoshitane Ishiguro**, *Untersuchung der Koronaentladung bei großen Elektrodenabständen in Luft.* Bei Wechselstrom von 50 Perioden wurde bei Elektrodenabständen von 10 bis 80 cm u. Spannungen bis zu 340 kV der Einfluß der Elektrodenform untersucht. Für bestimmte Entladungsformen auf einer Elektrode werden Beziehungen zwischen der Oberflächenkrümmung der Elektrode u. der Länge des Luftraums angegeben. Weiterhin wurde studiert, wie der Überschlag bei verschiedenen Elektroden mit der positiven u. negativen Halbperiode zusammenhängt. (Scient. Papers inst. physical. chem. Res. **13**. 276—82. 20/6. 1930.) SCHUSTERIUS.

E. Badareu, *Beitrag zum Studium der Gasentladungen.* III. *Über einige Änderungen der Zündspannung in Stickstoff und über die Ursachen derselben.* (II. vgl. C. **1930**. II. 1043.) Es wurde die Änderung der Zündspannung in N_2 unter verschiedenen Bedingungen im Druckbereich von ca. 0,05—2,85 mm Hg als Funktion des Zeitintervalls zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zündungen einerseits u. als Funktion der vorausgegangenen Entladungen andrerseits untersucht. Es werden die möglichen Ursachen dieser Änderungen angegeben, u. zwar: Ggw. eines bei der Temp. der fl. Luft kondensierbaren Fremdstoffes in N_2, vorübergehende, durch die Entladungen verursachte Leitfähigkeit des N_2 u. Änderungen der Gasschicht an der Oberfläche der Kathode. (Bulet. Fac. Ştiinţe Cernauţi **4**. 32—49. 1930. Cernauti, Inst. de Fizică experimentală. Sep.) SCHUSTERIUS.

A. E. Malinowski, *Über experimentelle Begründung der Anschauung von dem Elektronencharakter der metallischen Leitung.* Krit. Besprechung der Verss. von TOLMAN u. Mitarbeitern, welche die Entstehung eines Stromes beim Abbremsen einer rasch rotierenden Drahtspule bzw. während der Torsionsschwingungen eines Metallzylinders nachwiesen. TOLMAN u. STEWART (Physical Rev. **8** [1916]. 97. **9** [1917]. 164) erhalten

für m/e nach der Formel $m/e = R\,Q/v_0 \cdot l$ Werte in der für freie Elektronen berechneten Größenordnung (R = Ohmscher Widerstand, Q = Elektrizitätsmenge, v_0 = Anfangsgeschwindigkeit der Rolle, l = Drahtlänge). Vf. erörtert den Einfluß der Bremsdauer, wobei seine Berechnung zu der gleichen Formel führt. Dagegen ergibt die Berechnung der Durchschnittsverschiebung der Elektronen unwahrscheinlich kleine Werte. Auf die Verss. von Tolman, Karrer u. Guernsey, sowie Tolman u. Mott-Smith (Physical Rev. **21**-[1923]. 525. **28** [1926]. 794) eingehend, führt Vf. die Analyse der Differentialgleichung der Elektronenbewegung durch, um die Amplituden der Elektronenschwingungen zu berechnen. Die Energie eines Elektrons würde danach beträchtlich kleiner ausfallen, als ein Quantum. Durch die einfache Vorstellung von der mechan. Erregung der Elektronenschwingungen können die Vers.-Ergebnisse demnach nicht erklärt werden. (Ber. Ukrain. wiss. Forschungs-Inst. physikal. Chem. [ukrain.: Wisti Ukrainskogo Naukowo-Doslidtschogo Institutu fisitschnoi Chemii] **2**. 102—24. 1929. Dniepropetrowsk, Abt. f. physikal. Messungen.) Kutzelnigg.

R. C. Cantelo und **Alfred J. Berger**, *Elektrische Leitfähigkeit von Kobaltsulfatlösungen.* Die Leitfähigkeit von wss. $CoSO_4$-Lsgg. wurde bei Konzz. von 0,0001 bis 0,5 N bei 25° gemessen. Der Exponent n in der Gleichung $\Lambda = \Lambda_0 - (\Lambda^n C^{n-1})/K \Lambda_0^{n-1}$ wurde mit 1,58 bestimmt u. Λ_0 durch Extrapolation mittels dieser Gleichung zu 134,6 gefunden. Die relativen Viscositäten wurden bestimmt u. das Verhältnis der Leitfähigkeit zur Viscosität berechnet. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2648—53. Juli 1930. Cincinati (Ohio), Dep. of Chem. of the Univ.) Schusterius.

Louis Brunet, *Die neuen Theorien der elektrolytischen Dissoziation.* Zusammenfassende Darst. der Dissoziationstheorien von Arrhenius bis zu Debye, Hückel u. Onsager. (Rev. gén. Sciences pures appl. **41**. 461—70. Aug. 1930.) Wreschner.

Morris B. Jacobs und **Cecil V. King**, *Die Dissoziation starker Elektrolyte.* I. *Optische Drehung und die Theorie der vollständigen Dissoziation.* Die Vff. geben einen histor. Überblick über die Anschauungen, wieweit die opt. Drehung in Übereinstimmung mit der elektrolyt. Dissoziation steht. Neueste Messungen zeigen, daß die opt. Drehung nur eine geringe Stütze für die Theorie der vollständigen Dissoziation bietet. (Journ. physical Chem. **34**. 1013—20. Mai 1930. New York, Univ. Dep. of Chem.) Brill.

Ph. Gross, *Ionenaktivität in äthylalkoholischer Lösung.* Verss. gemeinsam mit **A. Goldstern** u. **P. Kuzmany**. (Vgl. C. **1930**. II. 1201.) Vf. untersucht die anomalen Erscheinungen, die beim Studium der Elektrochemie nichtwss. Lsgg. kleiner DE. auftreten u. bestimmte zu diesem Zwecke die *Lichtabsorption* u. *Löslichkeitsbeeinflussung* in äthylalkoh. Lsg. Mit einem König-Martensschen Spektralphotometer wurden die Extinktionskoeffizienten von *Lithiumpikrat* untersucht, allein u. bei Zusatz von LiCl, ebenso die Extinktionskoeffizienten von *Pikrinsäure*, allein u. bei Zusatz von LiCl, NaCl, NaBr, u. $MgCl_2$. Ferner wurde die Beeinflussung der Löslichkeit von $KBrO_3$ durch KBr, $LiNO_3$ u. Tetrapropylammoniumbenzolsulfonat untersucht. Die Vers.-Ergebnisse sind graph. dargestellt. Es war möglich, den Gang der Beobachtungen qualitativ zwanglos wiederzugeben u. das Auftreten der Anomalien ungefähr abzugrenzen. (Ztschr. Elektrochem. **36**. 786—89. Sept. 1930. Wien.) Wreschner.

Henry Borsook und **Douglas A. Mac Fadyen**, *Der Einfluß isoelektrischer Aminosäuren auf das p_H einer Phosphatpufferlösung. Ein Beitrag zur Bestätigung der Zwitterionenhypothese. Phosphatpuffer*lsgg. mit einer dem isoelektr. Punkt der Aminosäure entsprechenden p_H werden mit isoelektr. Lsgg. von *Glykokoll* oder *Alanin* mit gleicher, kleinerer u. größerer Ionenstärke (nach der Zwitterionentheorie berechnet) als diejenige der Phosphatlsgg. verd. u. das p_H der Gemische gemessen. Bei Verdünnung mit den Aminosäurelsgg. gleicher Ionenstärke sehr geringe Veränderung von p_H, bei größerer Ionenstärke Abnahme, bei geringerer Ionenstärke der Aminosäurelsg. Zunahme von p_H. Ähnliche Ergebnisse bei Verdünnung mit K_2SO_4- u. KCl-Lsgg. Bei Verdünnung mit W. oder mit Lsgg. von *Traubenzucker*, *A.*, *Aceton*, *Acetonitril* oder *Harnstoff* ist p_H des Gemischs dagegen höher als bei der ursprünglichen Phosphatlsg. *Phenol* ruft fast eine ebenso große Aciditätszunahme hervor wie Glykokoll, wahrscheinlich wegen sehr großer Hydratation. Die Ergebnisse sprechen zugunsten der Zwitterionenhypothese. (Journ. gen. Physiol. **13**. 509—27. 20/5. 1930. Toronto [Canada], Univ. u. Pasadena [Cal.], Kerckhoff Biol. Labb.) Krüger.

A. E. Brodsky, *Über den Potentialsprung: Metall-Lösung.* Vorl. Mitt. Nach L. Pissarjewsky („Das Elektron in der Chemie der Lsgg." [Russ.] 1921) besteht das Normalpotential eines Metalles aus 2 Summanden, nämlich aus der Elektronen-

abspaltungsarbeit u. der Arbeit des Überganges der Ionen in die Lsg. Verf. berechnet den letzteren Betrag (ΔE) mit Berücksichtigung des elektrostat. Ionenfeldes u. unter Annahme einer diffusen elektr. Doppelschicht. Es wird die Beziehung: $\Delta E = e \cdot z/2Dr$ (r = Dicke der Doppelschicht) gewonnen, mittels welcher sich der Einfluß des Lösungsm., der Konz. u. die Neutralsalzwrkg. quantitativ behandeln lassen. (Ber. Ukrain. wiss. Forschungs-Inst. physikal. Chem. [ukrain.: Wisti Ukrainskogo Naukowo-Doslidtschogo Institutu fisitschnoi Chemii] **2**. 98—101. 1929. Dnepropetrovsk, Abt. für chem. Thermodynamik.) KUTZELNIGG.

E. A. Guggenheim, *Untersuchungen von Zellen mit flüssig-flüssigen Berührungsflächen.* II. Teil. *Thermodynamische Bedeutung und Beziehung zu Aktivitätskoeffizienten.* (I. vgl. C. **1930**. II. 522.) Theoret. Unterss. im Anschluß an frühere Ableitungen über das elektrochem. Potential (vgl. C. **1929**. II. 2023). (Journ. physical Chem. **34**. 1758—66. Aug. 1930. Kopenhagen.) WRESCHNER.

A. Unmack und **E. A. Guggenheim**, *Untersuchungen von Zellen mit flüssig-flüssigen Berührungsflächen.* III. Teil. *Zellen mit einer Brücke aus konzentriertem Kaliumchlorid.* (II. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten Zellen von der Form: Hg | HgCl, 0,1-n. KCl | 3,5-n. KCl | 0,1 x-n. HCl + 0,1 (1 — x)-n. RCl | H_2, hierbei bezeichnet R ein Alkalimetall u. x eine Zahl zwischen 0,05 u. 1,00. Diese Zellen waren besonders geeignet zum Vergleich mit den Messungen von BJERRUM u. UNMACK (vgl. C. **1930**. I. 1439) u. zur Best. der Reproduzierbarkeit u. Stabilität der fl.-fl. Berührungsflächen. Eine zweite Messungsreihe an entsprechenden Zellen mit dem Glied | 0,01 x-n. HCl + 0,01 (1 — x)-n. LiCl | mit x-Werten von 0,10—1,00 diente zum Vergleich der beobachteten u. der theoret. berechneten Werte. Die Ergebnisse werden thermodynam. diskutiert. (Kong. Danske Vidensk. Selskabs, mat.-fisiske, bzw. biol., Medd. **10**. Nr. 8. 3—24. 1930. Kopenhagen, Königl. Landwirtschaftl. College.) WRESCH.

Robert Taft und **Harold Barham**, *Die elektrische Abscheidung von Metallen aus ihrer Lösung in flüssigem Ammoniak.* Untersucht sind Lsgg. von Pb, Ni, Cd, Cu, Ag, Zn, Cr u. Al in fl. NH_3 (meist als Ammoniakate) in Analogie zu den wss. Lsgg. Reichliche Tabellen u. Abbildungen veranschaulichen den Einfluß der verschiedenen Veränderlichen auf die Beschaffenheit der Metallndd. (Journ. physical Chem. **34**. 929—53. Mai 1930. Lawrence, Kansas, Univ. of Kansas.) BRILL.

L. F. Yntema und **L. F. Audrieth**, *Acetamid und Formamid als Lösungsmittel bei der elektrolytischen Metallabscheidung.* Zn, Cd, Pb, Sn, Co u. Ni wurden aus den Lsgg. ihrer Salze in Formamid elektrolyt. abgeschieden. Die Stromstärke betrug 0,02 bis 0,04 Amp. pro qcm bei einer Temp. von 100°. Für die oben genannten Metalle u. ferner auch für Th in Acetamid gelten dieselben Bedingungen. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2693—98. Juli 1930. Urbana (Illinois), Chem. Lab. of the Univ.) SCHUST.

Alfred Schmid und **Willy Winkelmann**, *Abhängigkeiten des Potentials in fremdionigen Elektrolyten. Beitrag zur Frage der Potentialbildung.* I. Mitt. Als „fremdionig" wird ein Elektrolyt bezeichnet, der keine Ionen des stromerzeugenden Elementes enthält. Das Ruhepotential von Metallen gegen fremdionige Elektrolyte ist nicht zufällig u. unreproduzierbar u. hängt von der Natur u. Konz. des Elektrolyten ab. Verss. an *Cu* in Lsgg. von *NaCl, KCl, KBr, KF* u. Na_2SO_4 zeigen, daß bei sinkender Konz. das Potential fällt u. von der Natur des Anions abhängt, während eine Veränderung des Kations keinen Einfluß hat. — Wird in einem Primärelement Zn | Na_2SO_4-Lsg. | Kohle der Elektrolyt mit etwas festem NaCl versetzt, so steigt die Stromstärke des über einen Widerstand geschlossenen Elementes stärker, als die Erhöhung der Leitfähigkeit erwarten läßt. Unters. der Abhängigkeit des Potentials von der Stromdichte für Lsgg. von NaCl, KCl, KBr, Na_2SO_4, *HCl, HBr*, H_2SO_4, HNO_3 u. *Essigsäure* ergibt, daß geringere Elektrolytkonz. steileren Abfall der Potential-Stromdichte-Kurve bedingt, der Einfluß der Kationen außer $H^{\cdot}$ unbedeutend ist, die Anionen in der Reihenfolge F', Cl', Br', J' wirken. Säuren haben andere Abfallkurven als Neutralsalze. (Helv. chim. Acta **13**. 304—10. 2/5. 1930. Basel, Univ.) KRÜGER.

A. H. W. Aten und **M. Zieren**, *Die Vergiftung der Wasserstoffelektrode.* (Vgl. ATEN, BRUIN u. DE LANGE, C. **1927**. II. 1796.) In App. ohne Kautschukverbb. blieb die früher beobachtete akute Vergiftung der *H-Elektrode* aus; diese rührt also wahrscheinlich von Spuren O_2 her. Käufliches reinstes *NaOH* u. in geringerem Maße auch H_2SO_4 enthalten eine die Elektrode vergiftende Substanz, die das stets zu hohe Potential einer b l a n k e n Pt-Elektrode, besonders in NaOH, bedingt. Bei längerer Berührung der Lsg. mit einem schwarzen Pt-Blech als H-Elektrode schlägt sich das Gift darauf nieder, u. in den so entgifteten Lsgg. zeigt eine blanke Pt-Elektrode das richtige

H-Potential. Messung des Einflusses von O_2 auf das Potential eines schwarzen Pt-Bleches mit u. ohne Ggw. von As_2O_3 für H_2-O_2-Gemische von 0—100% O_2. Für 0,1-n. H_2SO_4 oder NaOH ohne Zusatz von As_2O_3 vertikaler Anstieg der Potentiale bei ca. 50% O_2. In Ggw. von As_2O_3 Verschiebung des vertikalen Teils nach der H_2-Seite; in NaOH ferner durch geringen As_2O_3-Zusatz starkes Sinken der Potentiale an der O_2-Seite, die dann bei größeren Zusätzen konstant bleiben. Vff. nehmen an, daß die Empfindlichkeit der vergifteten Elektrode gegenüber O_2 darauf beruht, daß die Rk. $2\,H + O \longrightarrow H_2O$ nicht oder nicht ebenso stark wie die Rk. $H_2 \longrightarrow 2\,H$ durch das Gift verzögert u. dadurch die Konz. des elektromotor. wirksamen H auf der Elektrode bei Ggw. von O_2 durch das Gift verringert wird; die Verschiebung des vertikalen Teils der Kurve bedeutet eine Verzögerung der 2., das Sinken an der O_2-Seite unter bestimmten Bedingungen eine Verzögerung der 1. Rk. Die Verzögerung der Rk. $H_2 \rightarrow 2\,H$ durch Giftzusatz läßt sich aus der Vergrößerung der Diffusionsgeschwindigkeit von elektrolyt. entwickeltem Wasserstoff durch Fe oder Pt bei Ggw. von Giften schließen. Verss. an kathod. polarisierten *Fe*-Blechen in 0,1-n. H_2SO_4 oder NaOH mit Zusatz verschiedener Gifte ergeben, daß As_2O_3 u. $HgCl_2$ die Diffusion stark beschleunigen; bei *Alkaloiden* kaum Einfluß. Unter der Annahme, daß Wasserstoff als atomarer H durch das Fe diffundiert, weist die Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit durch die Gifte auf eine Erhöhung der [H] an der Fe-Oberfläche, also auf eine Verzögerung der Rk. $2\,H \longrightarrow H_2$ hin. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**. 944—48. 1929. Amsterdam, Univ.) Krüger.

A. H. W. Aten und **M. Zieren**, *Die Diffusion des Wasserstoffs durch eine Eisenkathode.* (Vgl. vorst. Ref.) Messung von Potential u. diffundierter Menge H_2 an *Fe*-Kathoden in Ggw. verschiedener Gifte (*$HgCl_2$, Strychninsulfat, KCN, As_2O_3*) in sauren u. alkal. Lsgg. Diffusionsgeschwindigkeit D bei weitem am größten bei As_2O_3. Unters. der zeitlichen Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit in 0,1-n. NaOH in Ggw. konstanter Mengen As_2O_3 ergibt langsame Einstellung des Höchstwertes wegen langsamer Zustandsänderung der Oberfläche; die zur Erreichung des Maximalwertes erforderliche Zeit ist unabhängig von der Dicke der Fe-Platte u. nimmt mit der zugesetzten Menge As_2O_3 ab. Bei Erhöhung der As_2O_3-Konz. c bleibt das Potential prakt. konstant, D steigt mit c nach der Gleichung $D = K \cdot c^{0,69}$. Mit zunehmender Stromstärke i wird das Potential E negativer u. D wächst; D ist jedoch nicht eindeutig durch i u. E bestimmt, sondern von der Vorgeschichte der Elektrode abhängig, derart, daß bei Übergang von höherem zu kleinerem i für gleiches i kleineres D u. höheres E, sowie bei gleichem E von niedrigen E-Werten ausgehend höheres D gefunden wird als umgekehrt. In 0,1-n. $H_2SO_4 + As_2O_3$ D größer u. von der Vorbehandlung der Elektrode stärker abhängig als in 0,1-n. NaOH. Bei hohem u. niedrigem i befindet sich die Fe-Oberfläche in verschiedenen Zuständen. Unters. des Einflusses von i im Bereich kleiner i-Werte für 0,1-n. $H_2SO_4 + As_2O_3$ ergibt beim Auftragen von E bzw. log D gegen log i eine deutlich gekrümmte, bzw. von einer Geraden wenig abweichende Kurve. Ausgehend von den Gleichungen: $D = A \cdot [H]^m/d$ u. $d\,H_2/d\,t = W = B \cdot [H]^n$ werden für D u. E die Gleichungen: $D = A/d\ (W/B)^{m/n}$ u. $E = a - 0{,}059\ p/n \log W + 0{,}059\ p/n \log B$ abgeleitet (A = Diffusionskoeffizient, d = Dicke der Platte, W = als Gas entweichender H_2, [H] = Konz. der H-Atome auf der Fe-Oberfläche); $m/n = \sim 0{,}7$; p/n abhängig von i; unter der Annahme, daß n konstant ist, folgt Zunahme von p mit sinkendem i; Zunahme von D: W mit abnehmendem i. D ist keine lineare Funktion von $1/d$, sondern ist bei dünnen Blechen relativ zu groß, besonders in Ggw. größerer Mengen As_2O_3. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**. 641—57. 15/6. 1930. Amsterdam, Univ.) Krüger.

Louis B. Flexner und **E. S. Guzman Barron**, *Oxydations- und Reduktionspotentiale von Kohle- und Wolframelektroden.* In Chinhydron sind die Werte von Graphit in Übereinstimmung mit den Resultaten der reinen Pt- u. vergoldeten Pt-Elektroden. Dagegen gibt W ganz verschiedene Werte. In dem System $K_4Fe(CN)_6$ mit $K_3Fe(CN)_6$ geben die Messungen mit Graphit 1—2 mV kleinere Werte als bei Pt. Die W-Werte sind 5—10 mV kleiner. Bei der Titration von Indigodisulfonat mit $Na_2S_2O_4$ gibt Graphit dieselben Zahlen wie Pt. W gibt nur zuverlässige Werte, wenn das System gut im Gleichgewicht ist. Bei der Indigolsg. ist kein meßbarer Potentialunterschied beobachtet worden, wenn diese mit N_2 oder H_2 gesätt. war. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2773—76. Juli 1930. Baltimore (Maryland), Chem. Div. of the Med. Clinic of the John Hopkins Univ.) Schusterius.

Stephen Popoff, J. A. Riddick und **W. W. Becker**, *Oxydations- und Reduktionspotentiale.* II. *Die Mangandioxydelektroden.* (I. vgl. C. **1929**. I. 2275.) Reines MnO_2

(99,6%) (Rest H_2O) wurde auf zwei verschiedenen Methoden analysiert. Es war nicht möglich, MnO_2 herzustellen, welches nicht niedere Mn-Oxyde enthielt. Da $KMnO_4$-Lsgg., welche $HClO_4$ enthalten, instabil sind, war es unmöglich, das Potential der MnO_4-H_2-MnO_2-Elektrode zu ermitteln. Wenn reines MnO_2 bei der MnO_2-H_2-Mn-Elektrode angewandt wurde, war diese irreversibel. Es wird gezeigt, daß dann das Potential der MnO_4-H_2-Mn-Elektrode aus den Potentialen der MnO_2-Elektroden nicht bestimmt werden konnte. Weil die MnO_2-Elektroden Rkk. hervorrufen, bei welchen der O_2-Geh. wechselt, würde man Polarisation der Elektroden erwarten. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2624—32. Juli 1930. Univ. of Jowa, Analyt. Lab.) Schust.

Denton J. Brown und **Herman A. Liebhafsky**, *Die Mangan-Mangandioxyd- und die Mangan-Permanganatelektroden.* Für das Oxydationspotential der Rk. $MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{++} + 2H_2O$ in $HClO_4$-Lsg. wurde ein Wert von + 1,236 V erhalten. Bei der Rk. $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{++} + 4H_2O$ wurde unter Benutzung des obigen Wertes u. des Wertes von + 1,586 V für die MnO_2-MnO_4^--Elektrode ein Wert von + 1,446 V in Ggw. einer Säure errechnet. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2595—98. Juli 1930. Lincoln, Univ. of Nebraska, Chem. Lab.) Schusterius.

W. J. Müller, *Über die Theorie der Bedeckungspolarisation.* Nach der Theorie der Deckschichtenpolarisation entspricht die in vielen Fällen bei Metallanoden beobachtete anormale Polarisation (Passivierung) im ersten Stadium immer dem Spannungsabfall in der Deckschicht $\varepsilon_D = i \cdot \delta / \varkappa \, (F_0 - F)$, wobei δ die Dicke der Schicht, $\varkappa$ die Leitfähigkeit in den Poren u. $(F_0 - F)$ die noch nicht bedeckte freie Oberfläche des Metalls bedeutet. Der Eintritt chem. Passivität ist an das Auftreten einer hohen anod. effektiven Stromdichte (100—200 Amp./qcm) gebunden, ebenso die Aufrechterhaltung des chem. passiven Zustandes. Nach der Elektronentheorie der Passivität besteht der chem. passive Zustand eines Metalles darin, daß durch die hohe Stromdichte eine Änderung in der Elektronenkonfiguration des Metalles selbst eintritt; dieser Zwangszustand bleibt nur so lange erhalten, als die hohe Stromdichte an freien oder freiwerdenden Stellen des Metalles wirksam ist. Bleibende Passivität eines Metalles (Verschiebung des Potentials nach edleren Werten) wird immer durch eine im Elektrolyten unl. Deckschicht hervorgebracht. Die Potentialverschiebung durch die Deckschicht läßt sich aus dem Lokalstrom Metall-Poren-Deckschicht erklären. Für die Verschiebung gilt die Formel: $\varepsilon = \varepsilon_{me} - (\varepsilon_{me} + \varepsilon_{sch}) \, F \, \varkappa' / F \, x' + (F_0 - F) \, \varkappa$. Durch Einführung dieser Beziehung in das Flächenbedeckungsgesetz erhält man das Zeitgesetz der Selbstpassivierung, das in verschiedenen Fällen (Selbstpassivierung von Fe-Cr-Legierungen u. Al) quantitativ bestätigt werden konnte. Stromdurchgang durch eine teilweise bedeckte Elektrode kann durch Anwendung des Kirchhoffschen Satzes beschrieben werden. Jede der drei hauptsächlich diskutierten Passivitätstheorien: *Oxydhauttheorie, Sauerstofftheorie* u. *Metalltheorie* spielt eine Rolle in dem gesamten Komplex der Passivitätserscheinungen. (Ztschr. Elektrochem. **36**. 679—86. Sept. 1930. Wien.) Wreschner.

J. Frenkel und **J. Dorfman**, *Spontane und induzierte Magnetisierung in ferromagnetischen Körpern.* Es wird angenommen, daß mittelgroße Einkrystalle ferromagnet. Körper aus einer Anzahl von Elementarmagneten bestehen, deren resultierendes magnet. Moment verschwindet. Nach Ableitung der Vff. enthält ein derartiges Elementargebiet spontaner Magnetisierung, ein „*magnet. Tropfen*", mindestens 10^{12} Atome; die Größe der Tropfen ist von der Größe des Gesamtkrystalls abhängig, für einen mittelgroßen Krystall berechnen Vff. die lineare Tropfenausdehnung $\cong 10^{-2}$ cm. Bei der Orientierung durch ein magnet. Feld erfolgt ein Zusammenfließen der Tropfen, bis der ganze Körper im Sättigungszustand einen einheitlichen großen Tropfen bildet. (Nature **126**. 274—75. 23/8. 1930. Leningrad, Physikotechn. Inst.) Wreschner.

E. A. Guggenheim, *Über die Gesetze verdünnter Lösungen und vollkommener Lösungen.* Theoret. Ableitungen über die Beziehungen der Gesetze von Henry (Dampfdruck des gel. Stoffes), Raoult (Dampfdruck des Lösungsm.) u. van't Hoff (osmot. Druck) bei endlichen Konzz. u. die Abhängigkeit ihrer gemeinschaftlichen Gültigkeit von der exakten Form dieser Gesetze. (Journ. physical Chem. **34**. 1751 bis 1757. Aug. 1930. Kopenhagen, Königl. Landwirtschaftl. College.) Wreschner.

Bureau of Standards, *Thermische Ausdehnung von geschmolzenem Aluminiumoxyd, Bauxit und Diaspor.* Die Unters. erstreckte sich bis zu 1800°. Es lagen vor: Al_2O_3 als künstlicher Korund, Bauxit mit ca. 80% Al_2O_3 u. Diaspor in der Form, wie er bei der Herst. von feuerfestem Material gebraucht wird. Unter anderen Daten wird für Korund 1,13% als größte Ausdehnung bei 1480° angegeben. Nach zweimaliger

Erhitzung auf 1800° ist die größte Ausdehnung 1,49% bei 1750°. Für dieses Stück wurde ein Ausdehnungskoeffizient von 20° bis 1750° mit $8,6 \cdot 10^{-6}$ gefunden. Bauxit wurde 5 Stdn. bei 1400° vorbehandelt. Die größte Ausdehnung wurde mit 0,72% bei 1100° erreicht u. verlief gleichmäßig bis zu dieser Temp. Ein zweites Prüfstück, welches bis 1675° erhitzt war, zeigte seine größte Ausdehnung bei 1300° mit 1,38%. Bis zu dieser Temp. ist der lineare Ausdehnungskoeffizient $8,1 \cdot 10^{-6}$. Diaspor, der bis 1575° vorerhitzt war, zeigte mit 0,99% bei 1280° seine größte Ausdehnung. Nach Erhitzung auf 1730° zeigte er seine maximale Streckung bei 1580° mit 1,18%. Der Koeffizient ist ähnlich den vorhergehenden. Oberhalb der angegebenen Tempp. für die größte Ausdehnung erfolgt bald starke Kontraktion. Einige Knickpunkte der Kurven sind näher bezeichnet. (Journ. Franklin Inst. **210**. 104—06. Juli 1930.) Schust.

L. J. P. Keffler, *Calorimetrische Untersuchungen an geometrischen Isomeren. I. Vorläufige Untersuchungen an Öl- und Elaidinsäure und deren Estern durch Vergleich ihrer Verbrennungswärmen.* (Vgl. C. **1930**. II. 526.) Die Struktur der Elaidinsäure steht nicht fest. Nach Stohmann ist die Verbrennungswärme der fl. Ölsäure 2680,1, die der fl. Elaidinsäure 2677,2 kcal (etwas korrigiert); doch müssen die Zahlen nachgeprüft werden. Vf. verbrennt reine Säuren von Hilditch (C. **1926**. II. 2155) u. deren Methylester in einem großen Calorimeter (3750 Wasserwert) mit einer konstanten Temp.-Erhöhung von 3° (Ausgangstemp. 16,8°). Die Ölsäure war nicht „thermochem. rein", die Verbrennungswärme nahm deutlich mit der Zeit ab, während die JZ. konstant blieb. Die Elaidinsäure ist vollkommen stabil (Verbrennungswärme pro g 9343 cal, während sich für frische fl. Ölsäure 9594 extrapoliert). Die Verbrennungswärmen der beiden Methylester sind ident. Der Befund an den Säuren spricht dafür, daß die Ölsäure die cis-, die Elaidinsäure die trans-Form ist. Die Ölsäure ändert ihren Energieinhalt erst sehr schnell u. erreicht nach langer Zeit ein Gleichgewicht (Verbrennungswärme 9437 cal/g). (Journ. physical Chem. **34**. 1319—25. Juni 1930. Liverpool, Univ.) W. A. Roth.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Eugene C. Bingham und **Baxter Lowe**, *Die Natur des Fließens.* Diskussion verschiedener beim Durchgang von Fll. durch zylindr. Röhren möglicher Strömungsflächen: Rotations-Paraboloid bei dem Newtonschen Gesetz gehorchenden Fll.; Ebene (vollkommenes Gleiten an der Wandung) als Grenzfall bei festen Körpern, wenn die Schwerkraft gerade die Fließfestigkeit überschreitet bzw. am Ende abgestumpftes Rotationsparaboloid bei höheren Scherkräften; bei Fll., die dem Newtonschen Gesetz nicht gehorchen, ist die Strömungsfläche bei niedriger Scherkraft ein Rotationsparaboloid, bei höherer ein am Scheitel abgeflächtes Paraboloid. Verss. an 5%ig. gefärbtem *Gelatine*gel in einer 2 cm weiten Röhre ergaben nach 24 stdg. Beanspruchung als Strömungsfläche genau ein Paraboloid; bei einer 25%ig. *Nitrocellulose*lsg. in Campher-Dibutylphthalat-A. bei niedriger Fließgeschwindigkeit ein Paraboloid, bei höheren eine sehr starke Abstumpfung des Kegels, wobei Erhöhung der Konz. ebenso wie Erhöhung der Fließgeschwindigkeit wirkte; bei einer 64%ig. Suspension von *ZnO* in Mineralöl bei niedriger Fließgeschwindigkeit fast vollständiges Gleiten, bei höherer abgestumpftes Paraboloid u. vielleicht Gleiten. — Nicht Elastizität, sondern das Vorliegen eines Anlaßwertes („yield value") sollte das einzige Kriterium für den festen Zustand sein. Nach den Daten von Phillips hergestelltes Raumdiagramm für die Beziehung zwischen Fluidität, Temp. u. Druck bei CO_2 für alle 3 Aggregatzustände im Original. (Colloid Symposium Monograph **7**. 205—12. 1930. Easton [Pa.], Lafayette Coll.) Krü.

K. Jabłczyński und **A. Emin**, *Der Temperaturkoeffizient von Suspensoiden II. Ordnung.* (Bull. Soc. chim. France [4] **47**. 50—53. Jan. 1930. — C. **1930**. I. 2065.) Schönfeld.

S. E. Sheppard und **J. G. Mc Nally**, *Die Struktur von Gelatinesolen und Gelen. II. Die Anisotropie von Gelatinegelen.* (Comm. Nr. 399 aus den Kodak Res. Labb.) (I. vgl. Sheppard u. Houck, C. **1930**. I. 2857.) Messung der Längenzunahme („seitliche Quellungsexpansion") von quadrat. aschefreien *Gelatine*filmen verschiedener Dicke, erhalten durch Gießen auf Glasplatten u. Abziehen nach dem Trocknen in W. bei verschiedener Temp. ergibt bei 15° u. darunter ziemlich rasche Quellung bis zu einem Gleichgewicht („begrenzte Quellung"); bei höheren Tempp. unbegrenzte Quellung, indem die Gallerte in Ggw. von überschüssigem W. spontan in immer kleinere Massen zerfällt, wobei die Tempp. der „unbegrenzten Quellung" unterhalb der Temp. der sogen. Sol-Gel-Umwandlung liegt; bei gewissen Tempp. u. gegebenen Filmdichten

geht der bis zu unbegrenzter Quellung fortschreitenden seitlichen Expansion eine Periode anfänglicher Kontraktion voraus, während das Gel tatsächlich W. aufnimmt, d. h. im Vol. quillt; mit zunehmender Filmdicke Abnahme der Temp., bei der Kontraktion auftritt, u. Zunahme des Umfanges der Kontraktion vor der Umkehr. Die Kontraktion beruht wahrscheinlich auf nach dem Trocknen zurückgebliebenen Spannungen. Verss. an Gelatinefilmen, die in gespanntem Zustande getrocknet worden waren, ergaben mit zunehmender Spannung vor dem Trocknen Abnahme der Temp. des Auftretens anfänglicher Kontraktion u. Abnahme der schließlichen Verlängerung; die anfängliche Kontraktion kann bei stark gedehnter Gelatine, wenn die Quellungstemp. hoch genug ist, sogar permanent werden. Gewichtszunahme (Gesamtquellung) durch Dehnung etwas vermindert; gedehnte Gelatine scheint prakt. ausschließlich rechtwinklig zur Deformationsrichtung zu quellen. Bei verschieden schnell getrockneten Filmen zeigt der schneller getrocknete die anfängliche Kontraktion bei niedrigerer Temp. — Isotrope Gelatinefilme werden durch Eintrocknen auf einer Hg-Oberfläche bei freier Kontraktion in allen Richtungen, opt. einachsige beim Gießen auf eine mit Nitrocellulose überzogene Glasplatte, opt. zweiachsige durch Dehnung der so gegossenen Filme nach Quellung in W. u. Trocknen im gedehnten Zustande erhalten. Die Doppelbrechung der Gelatinefilme beruht wahrscheinlich auf der Orientierung asymmetr. Moll. oder Mizellen durch die beim Trocknen oder bei Dehnung des Gels auftretenden Kräfte in der Richtung einer Umkehr des Prozesses Kollagen —→ Gelatine; die Grundmoll. von Gelatine u. Kollagen sind wahrscheinlich wesentlich ident. (Colloid Symposium Monograph **7**. 17—39. 1930. Rochester [New York].) KRÜGER.

G. Schikorr, *Über das gelbe Eisen(III)hydroxydsol.* (Vgl. C. **1930**. II. 2245.) Es wurde die Zus. der gelben Fe(III)-Hydroxydsole, die beim Reinigen der Heißhydrolyseprodd. von $FeCl_3$ in mäßig konz. Lsg. entstehen, u. die Beständigkeit derselben gegen Elektrolyte u. gegen sonstige Einww. untersucht. Die Hauptmenge der Teilchen im Sol besteht höchstwahrscheinlich aus α-FeOOH. Das im gelben Sol enthaltene Cl ist noch fester gebunden als im braunroten Fe-Oxydsol nach GRAHAM, wahrscheinlich als FeOCl. Seinem Verh. gegen chem. Einww. nach steht das gelbe Sol zwischen dem rotbraunen GRAHAMschen u. dem Metaeisenoxydsol, wie es sich auch aus der Einw. von H_2S erweist. Bei lang andauerndem Kochen des Sols mit sehr verd. HCl bildet sich ein Nd., der sich beim Waschen zu ziegelrotem Sol peptisiert. Beim reversiblen Gefrieren dieses Sols entsteht ein gleichmäßiger blauschwarzer Körper, der beim Auftauen wieder in das ziegelrote Sol übergeht. — Das Verh. des Sols gegen Elektrolyte (NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4, KJO_3) bei der Ausflockung ist dem der braunroten Sole sehr ähnlich. Jodat flockt bei beiden Solen im Gegensatz zur Fällungsregel viel stärker, als seiner Wertigkeit entspricht, was darauf beruht, daß Ferrijodat swl. ist. Im Gegensatz zum GRAHAMschen Sol neigt das gelbe Sol stark zu Sedimentationen u. bildet bei der Koagulation niemals Gallerte, was aus der verschiedenen Teilchengröße zu erklären ist. (Kolloid-Ztschr. **52**. 25—31. Juli 1930. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt.) KLEVER.

K. Jabłczyński und **S. Kobryner**, *Kinetik der Bildung von kolloidalem Selen.* (Bull. Soc. chim. France [4] **47**. 53—59. Jan. 1930. — C. **1930**. I. 2063.) SCHÖNFELD.

C. Reinhard, K. W. Buchwald und **K. L. Tucker**, *Einige weitere Erfahrungen mit der Herstellung von kolloidem Blei oder Bleisalz.* (Vgl. STENSTRÖM u. REINHARD, C. **1926**. II. 2395.) Eine 10%ig. Pb-Acetatlsg., mit wenig Essigsäure geklärt wird, tropfenweise unter ständigem Rühren zu einer Lsg. aus gleichen Voll. 5%ig. Gelatine u. 10%ig. Natriumorthophosphat gegeben. Die Konz. des kolloiden Pb, das nach dem Zentrifugieren in Suspension bleibt, ist von der anfangs zugesetzten Essigsäuremenge sehr abhängig. Beim Stehen bildet sich ein weiches Gel, durch Verflüssigung u. Verdünnung desselben wird das Pb nicht gefällt. Auch mit geringeren Gelatinekonzz. können Suspensionen mit befriedigendem Pb-Geh. hergestellt werden. Verss. mit intravenöser Injektion bei Mäusen zeigten, daß diese Suspension viel weniger tox. ist als kolloides metall. Pb, doch muß für Injektionszwecke der Säuregrad möglichst gering gehalten werden. Bei der Dialyse der Suspension gegen dest. W. konnte kein Pb im W. nachgewiesen werden. Ultramkr. Unterss. zeigten glitzernde nicht-kugelige Teilchen. (Journ. Cancer Res. **12**. Nr. 2. 160—65. Juni 1928. Buffalo, N. Y., Staatsinst. f. d. Studium maligner Krankheiten. Sep.) WRESCHNER.

W. J. Green, *Stabilität in Seifenfilmen.* In Beantwortung einer Bemerkung von LAWRENCE (vgl. C. **1930**. II. 1960) wird die „Sandwich"-Struktur der Seifenfilme diskutiert; Vf. glaubt nicht, daß derartige Vorstellungen ausreichen, um die

Eigg. der Seifenfilme zu erklären. Eine beigefügte Abbildung zeigt die Entw. eines horizontalen Seifenfilms mit langsamer Aggregation einer „schwarzen" Schicht auf einer anderen, während der Film noch zu $^2/_3$ gefärbt ist. Unterss. derartiger schwarzer Filme hält Vf. für sehr wünschenswert. (Nature **126**. 276—77. 23/8. 1930. London, Royal Inst.) WRESCHNER.

G. F. A. Stutz, *Lichtstreuung in dielektrischen Suspensionen mit geringer Teilchengröße.* Die maximale Trübung für in W. suspendiertes ZnO wurde für 3 Lichtwellenlängen bestimmt. Das Maximum wird bei 0,25 Mikron für eine Wellenlänge von 5500 Å. erreicht. Das Trübungsmaximum tritt für kleinere Teilchen bei kürzeren Wellen auf. Die Teilchengröße der größten Trübung wurde von 4800—6300 Å. proportional der Wellenlänge gefunden. Es wird ein App. beschrieben, welcher die Best. der Winkelverteilung des gestreuten Lichtes ermöglicht. Die Depolarisation wird behandelt. Die Gesamtintensität des gestreuten Lichtes hat nicht dieselbe Verteilung wie die nach BLUMER errechnete. (Journ. Franklin Inst. **210**. 67—85. Juli 1930. JOHN HOPKINS Univ.) SCHUSTERIUS.

F. G. Donnan und **K. Krishnamurti**, *Die Lichtzerstreuung in Solen und Gelen.* 0,5%ig. *Agar*lsgg. lassen sich wegen Hysterese zwischen 35 u. 90° sowohl als Gel als auch als Sol erhalten. Bei Abkühlung des Sols von 80 auf 25° bis ca. 35° keine Änderung der Intensität des gestreuten Lichtes, dann rascher Anstieg; keine Änderung der Depolarisation des TYNDALL-Lichtes bis 33°, bei 31° geringe Abnahme, dann mit sinkender Temp. stetige Zunahme. Die Zunahme des zerstreuten Lichtes setzt vor Eintritt der Sol-Gel-Umwandlung ein u. dauert lange nach Erstarrung zu einem festen Gel an; keine Diskontinuität beim Gelatinierungspunkt. Beim Erhitzen von Agargel auf ca. 90° Umwandlung in ein Sol mit derselben Lichtzerstreuung wie das ursprüngliche Sol; bis ca. 40° keine merkliche Änderung der Lichtzerstreuung der Gele, bei höheren Tempp. allmähliche Abnahme von Depolarisation u. Intensität J. Bei allen Tempp. zerstreut das Gel viel mehr Licht als das gleichkonz. Sol; Abnahme des Unterschieds mit steigender Temp. Bei 0,2—0,5%ig. Solen ist J annähernd proportional der Konz. c, bei höheren Konzz. Abnahme von J/c; bei 0,5—2,0%ig. Gelen ist, besonders bei niedrigen Tempp., J annähernd proportional c, bei 0,2%ig. Gel relativ kleiner. Merkliche Zunahme des Verhältnisses der Tyndallintensität für Gel u. Sol mit der Konz. Keine zeitliche Änderung des Lichtzerstreuungsvermögens von Agar-Sol oberhalb 40°, bei u. unterhalb 35° zeitliche Zunahme bis zu einem konstanten Endwert. Die Tendenz der Depolarisation, mit sinkender Temp. zuzunehmen, steigt mit der Solkonz. — Die Agarsole sind wahrscheinlich bei höheren Tempp. polydisperse Systeme mit einem beträchtlichen molekulardispersen Anteil; bei ca. 35° rasche Bldg. frischer Kolloidteilchen unter Zunahme des zerstreuten Lichtes, anschließend Kondensation der molekulardispersen Agar auf die vorhandenen Kolloidteilchen unter Anstieg der Teilchengröße u. weiterer Zunahme des gestreuten Lichtes; die vorübergehende Abnahme der Depolarisation mit sinkender Temp. hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß die Teilchen während ihres Wachstums sphärischer werden. Bei Solen geringer, bei Gelen starker Einfluß der Konz. auf die Depolarisation. (Colloid Symposium Monograph **7**. 1—16. 1930. London, Univ.) KRÜGER.

Arnulf Sippel, *Die Zerlegung und Berechnung des Parachors.* Es werden verschiedene neue Möglichkeiten besprochen, den Parachor in Atomäquivalente zu zerlegen. Es ergeben sich außer der üblichen SUGDENschen Zerlegung drei weitere Möglichkeiten, die sich vor der SUGDENschen dadurch auszeichnen, daß die Berechnung der „theoret." Werte aus den Atomäquivalenten ohne Rücksicht auf die verschiedenen Bindungsarten geschehen kann; lediglich für die Ringe sind besondere Inkremente einzuführen. Die Parachormethode dient demnach in erster Linie dem Nachweis der verschiedenen Ringsysteme. Die Oktettregel ist als Grundlage für die Berechnung entbehrlich. Damit entfällt auch jede Notwendigkeit für die Annahme ein- oder dreielektron. Bindungen. Eine besonders einfache u. übersichtliche Berechnungsart wird für prakt. Zwecke empfohlen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 2185—88. 17/9. 1930. Würzburg, Univ., Chem. Inst.) SIPPEL.

S. T. Bowden, *Die Methode der Doppelcapillaren zur Messung der Oberflächenspannung.* Es werden zwei Apparate beschrieben zur Best. der Oberflächenspannung durch Messung der Niveauunterschiede einer Fl. in zwei Capillaren von verschiedenem Durchmesser (vgl. MILLS u. ROBINSON, C. **1927**. II. 2085). Der eine App. ist zur Unters. nicht-reaktiver Fll. bestimmt, der zweite Typ des App. ist für reaktive oder hygroskop. Fll. geeignet, die in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden müssen,

u. gestattet die Messung der Oberflächenspannung einer Fl. bei ihrem eigenen Dampfdruck unter völligem Luftabschluß. (Journ. physical Chem. **34**. 1866—68. Aug. 1930. Cardiff, Univ. College.) WRESCHNER.

A. Frumkin, *Die Bedeutung der Elektrocapillarkurve.* (Vgl. FRUMKIN u. CIRVES, C. **1930**. I. 3282.) Zusammenfassende Darst. der aus der Elektrocapillarkurve bezüglich der Adsorption u. Orientierung von Ionen u. Moll. zu ziehenden Schlüsse. (Colloid Symposium Monograph **7**. 89—104. 1930. Madison, Univ. of Wisconsin.) KRÜGER.

James W. Mc Bain und **Robert C. Williams**, *Bestimmung der Anzahl freier elektrischer Ladungen auf Luftblasen und Öltropfen, die in Wasser mit einem Gehalt an Cetylsulfonsäure dispergiert sind.* Die Messung der Anzahl freier Ladungen erfolgt analog wie bei der von MILLIKAN bei Öltröpfchen in Luft angewandten Methode, indem der Bewegung der Teilchen unter dem Einfluß der Schwerkraft durch eine entgegengesetzte elektromotor. Kraft das Gleichgewicht gehalten wird. Für Blasen von *Luft* oder *Bzl.*, die durch Schütteln in W. mit 0,0001-n. Cetylsulfonsäure suspendiert worden sind, ergibt sich bei Anwendung der MILLIKANschen Art der Berechnung, daß nur einige Millionstel der Oberfläche eine freie Ladung besitzen, auf die ein elektr. Feld einen Zug ausübt. Die klass. Behandlung der Elektrokinetik auf Grund der HELMHOLTZschen Doppelschicht ist daher ungültig u. eine allgemeinere, der Elektrochemie der Elektrolyte entsprechende Behandlung erforderlich. (Colloid Symposium Monograph **7**. 105—14. 1930. California, Stanford Univ.) KRÜGER.

J. C. W. Frazer, *Untersuchungen über die Methode der porösen Scheibe zur Messung des osmotischen Druckes.* (Vgl. FRAZER u. PATRIK, C. **1928**. I. 1554.) Ausführliche Beschreibung der Apparatur u. Methodik u. Besprechung der verschiedenen, z. T. noch nicht ganz beseitigten Fehlerquellen an Hand von Messungen an KCl-Lsgg. (Colloid Symposium Monograph **7**. 259—73. 1930. Baltimore [Md.], The Johns Hopkins Univ.) KRÜGER.

J. E. Sweet, *Das Liesegangphänomen in Gallensteinen.* Mikrophotographien von Querschnitten menschlicher Gallensteine zeigen eine als Beispiel rythm. Fällung anzusehende Struktur. In den Gallensteinen erhalten sich wahrscheinlich Cholesterin u. Ca gegenseitig im kolloiden Zustande, wobei die Form dieser plast. M. von der inneren Anatomie der Gallenblase u. der Ggw. vorher gebildeter Steine abhängt; bei Einw. von Bilirubin tritt dann rythm. Fällung des Ca als Ca-Bilirubinat ein unter Bldg. verschiedenfarbiger Ringe u. als Folge der Ca-Abscheidung Übergang des Cholesterins in den krystalloiden Zustand. Die bei verschieden geformten Gallensteinen beobachteten Strukturen lassen sich durch Applikation von $AgNO_3$-Lsg. in die Mitte oder an der Peripherie von verschieden geformten Stücken aus Bichromat-Gelatine nachahmen. (Colloid Symposium Monograph **7**. 249—58. 1930. New York, Cornell Univ.) KRÜGER.

A. E. Alejew und **A. F. Gerassimow**, *Diffusion von NaCl und Na_2SO_4 in hochprozentigen Gelatinegelen.* Die Best. eines allgemeinen Diffusionskoeffizienten für hochprozentige Gelatinegele war nicht möglich, weil unter anderem die Konsistenz der Gele stark von der Konz. der durch das Gel diffundierenden Substanzen abhängt. So erhärtet sich das Gelatinegel unter dem Einfluß von Na_2SO_4 u. verflüssigt sich bei Einw. von NaCl, so daß in letzterem Falle der erste Schnitt erst in einer Entfernung von 1—1,2 cm gemacht werden konnte. Es konnten daher nur empir. Gleichungen aufgestellt werden. Als Resultat der Unters. ergab sich, daß die Länge des Diffusionsweges für NaCl in 40,0%ig. Gel 4,0, in 74,2%ig. 2,0 cm, für Na_2SO_4 in 40%ig. 2,7, in 51,2%ig. 1,8 u. in 72,3%ig. Gel 1,4 cm beträgt. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.]: **62**. 349—54. 1930. Kasan, Univ., Physikal. Lab.) KLEVER.

Walter A. Patrick, *Die Adsorption von Dämpfen.* Gleichgewichtsmessungen der Adsorption von *W.-Dampf* an *Silicagel* unter strengem Ausschluß aller permanenten Gase durch **P. B. Davis** u. **E. H. Barclay** (Res. Lab. of the Silica Gel Co.) ergaben *M-P*-Kurven (M = von 1 g Gel adsorbierte g W., P = Gleichgewichtsdruck des W.-Dampfes) ohne Hysterese u. ohne Diskontinuitäten. Die Ergebnisse widersprechen allen bisherigen Erklärungen der W.-Adsorption durch Silicagel. Vf. schließt, daß die gesamte innere Oberfläche des Gels viel kleiner als 6×10^6 qcm ist, daß die Anfangsstadien der W.-Aufnahme in der Bldg. einer monomolekularen W.-Schicht auf der Geloberfläche besteht u. daß diese monomolekulare Schicht im Streben nach einer minimalen Oberfläche einen viel größeren Capillareffekt als den nach der KELVINschen Gleichung berechneten hervorruft. (Colloid Symposium Monograph **7**. 129—33. 1930. Baltimore [Md.], Johns Hopkins Univ.) KRÜGER.

Je. F. Krause und **A. W. Nowosselow**, *Mechanische Adsorption des Molybdänsäureanhydrids in Verbindung mit dem Prozeß der Komplexbildung.* Bei Verss., eine gleichmäßig getrübte Lsg. von MoO_3 zur Best. der Löslichkeit des MoO_3 in W. in einer mit Kollodium bedeckten Filterkerze (nach CHAMBERLAND) herzustellen, wurde eine Adsorption von MoO_3 an den Wänden der Kerze beobachtet. Die nähere Unters. dieser Erscheinung ergab, daß es sich um einen mechan. Prozeß handelt, bei dem die größeren Aggregate durch die Poren der Membrane zurückgehalten werden. Das Gleichgewicht wird dabei auf die Seite der Bldg. der größeren Teilchen verschoben u. ruft so eine Konz.-Verminderung des MoO_3 in der Lsg. hervor. Die Geschwindigkeit der mechan. Adsorption hängt nicht von der Konz. der Lsg. ab u. kann durch die Gleichung $c = a - kt$ dargestellt werden, wo c die Konz. im gegebenen Moment, a die Anfangskonz., t die Zeit, in welcher die Kerze in der Lsg. stand, u. k eine Konstante bedeuten. Der mechan. Adsorption geht eine Komplexbldg., infolge der Rk. von Al-Silicaten mit MoO_3 u. H_2O, voran. Diese Komplexbldg. ist wahrscheinlich von einer chem. Adsorption der MoO_3-Moll. durch die komplexen Teilchen begleitet. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 287—94. 1930. Moskau, Univ.) Klever.

F. E. Bartell und **Ying Fu**, *Die spezifische Oberfläche von akkumulierter Kohle und Silicagel.* Beschreibung einer neuen Methode zur Best. der spezif. Oberfläche a von Adsorbentien aus Benetzungswärme $-Q$ u. Adhäsionsspannung A mit Hilfe der Gleichung: $a = -Q/A = K\,W \cdot d\,S/d\,W$ (S = Oberflächenspannung der Fl., in die die Substanz eingetaucht wird, K = Konstante für ein gegebenes System fest-fl.). Aus den gemessenen Benetzungswärmen von akk. *Kohle* durch Bzl., Chlf., CS_2, Äthylcarbonat u. CCl_4 u. von getrocknetem *Silicagel* durch W., Bzl., Chlf., Nitrobzl. u. CCl_4 ergab sich in guter Übereinstimmung für die Kohle $a = 6,3 \times 10^6$ qcm, für das Silicagel $a = 4,5 \times 10^6$ qcm. Wegen der Unsicherheit der A-Werte u. wegen möglichster Oxydation sind Alkohole als Immersionsfl. für die Kohle weniger geeignet; a-Werte mit Amylalkohol zu hoch. Aus den Benetzungswärmen wird die Adhäsionsspannung vom A., u. Aceton gegen das getrocknete Silicagel zu 75 bzw. 62 Dyn/cm berechnet. Best. von $-Q$ u. a von Silicagel mit 10% W. mit A., Aceton, W., u. Bzl. ergibt bei dem organ. Fl. sehr gute Übereinstimmung, bei W. etwas höhere Werte, wenn bei der Berechnung gleichförmige Verteilung des W. im Gel angenommen wird. Aus Lösungsmm. mit hoher Adhäsionsspannung starke Adsorption des Lösungsm., durch das Adsorbens u. daher geringe Adsorption des gel. Stoffes; ohne entsprechende Bezeichnung benutzt bei Verwendung einer Fl. mit hoher Benetzungswärme statt hoher Adhäsionsspannung nicht zu folgen; Silicagel adsorbiert z. B. besser aus Aceton als aus W. u. Kohle besser aus Nitrobzl. als aus α-Bromnaphthalin, obgleich die beiden ersteren die höheren Benetzungswärmen geben. (Colloid Symposium Monograph 7. 175—89. 1930. Ann Arbor [Mich.], Univ. of Michigan.) Kröhnke.

Harry N. Holmes und **Clifford J. B. Thor**, *Die Adsorption von Hefen aus flüssigen Lösungsmitteln.* Verss. über die Adsorption von *Mosterrin* (F. 459) an gereinigtem *Neut. Silicagel* nach HOLMES, SHERWOOD u. MERRIAM, Fe_2O_3 u. Al_2O_3 aus A., Aceton, Chlf., CCl_4, Bzn., Cyclohexan, Bzl. u. Toluol ergeben, daß die Adsorbierbarkeit in erster Linie von der relativen Polarität der betreffenden Stoffe abhängt u. die merklichen Unterschiede bei den verschiedenen Lösungsmm. durch die relativen Oberflächenspannungen der Fl. nicht erklärt werden können. Keine Beziehung zwischen Basizität u. Adsorbierbarkeit des Farbstoffes. (Colloid Symposium Monograph 7. 213—22. 1930. Oberlin [Ohio], Oberlin Coll.) Kröhnke.

W. Kruitof, *Elektrizität, Doppelbrechung und Quellung von isoelektrischer Gelatine.* (Vgl. KUNITZ, C. 1929. II. 1238.) Aus den Daten von HARDY (Ann. Physik 33 [1910], 1189) geht hervor, daß der Elektrizitätsmodul nicht, wie HARDY annimmt, dem Quadrat der *Gelatine*menge, sondern der Konz. selbst proportional ist. Die Ursache des allmählichen Verschwindens der Doppelbrechung in gequollener Gelatinegelen ist die Tendenz, umkehrbar von der ungeordneten Gestalt gleichmäßig in 3 Dimensionen zu quellen. Bei Verminderung der Quellung in 2 Dimensionen durch Gelieren in Glasröhren oder mit Glasplatten bleibt die Doppelbrechung unbegrenzt lange erhalten, solange das Gel quellbar ist. In Acetatpufferlsg. mit GleichgewichtspH der isoelektr. Phase der Gelatine bei weniger als 1% ig. Gelen Silbermethode u. negative Doppelbrechung, wie bei Kompression, bei unter 1% ig. Quellung u. positive Doppelbrechung, wie bei Spannung, bei 1% ig. Gelen weiter Wol. Veränderung, mehr Doppelbrechung. Die Doppelbrechung ist der Dehnung u. der Konz. des Gels proportional. Opt. Elektrizitätsmodul, d. h. die Doppelbrechung für die Einheit der

Dimensionsänderung u. für die Einheit der Konz. für Quellung u. Schrumpfung derselbe = ca. $4,0 \times 10^{-3}$. Unters. der Doppelbrechung bei der Quellung 10%ig. Gelatinegele in Lsgg. verschiedener *Salze* (p_H zwischen ca. 2,0 u. 9,0 ist auf die elast. Eigg. eines 10%ig. Gels ohne Einfluß) ergibt bei Salzlsgg. $< 1/8$-mol. prakt. keine Wrkg. auf die Elastizität der Gelatine, obwohl sie Quellung hervorrufen, bei höheren Konzz. bei einigen Salzen Veränderung der Gelelastizität, bei $MgSO_4$ u. $Al_2(SO_4)_3$ anscheinend Erhöhung, bei NaSCN, NaJ, $CaCl_2$ u. NaBr starke Herabsetzung. $AlCl_3$ ruft in hohen Konzz. eine Abnahme des osmot. Druckes u. der Quellung hervor, so daß bei mehr als $1/2$-mol. Lsgg. die Gele schrumpfen; rasche Abnahme des opt. Elastizitätsmoduls bei Konzz. über $1/2$-mol.; Säuren (HCl, H_2SO_4) u. Alkalien (NaOH) setzen den Elastizitätsmodul jenseits p_H ca. 2 bzw. 10 stark herab. — Die Quellung isoelektr. Gelatine in Salzlsgg. beruht primär auf der durch die Salze bewirkten Veränderung der osmot. Kräfte im Gel, in höheren Konzz. mancher Salze aber Quellungssteigerung durch Einfluß des Salzes auf die Gelelastizität. (Journ. gen. Physiol. **13**. 565—606. 20/5. 1930. Princeton [N. J.], Rockefeller Inst. f. Medical Res.) Krüger.

Harvey A. Neville und **Edwin R. Theis**, *Die Messung der Hydratation von Gelatine und ähnlicher Materialien und die Beziehung der Hydratation zur Quellung.* (Vgl. Neville u. Jones, C. **1929**. II. 1037.) Die Quellung von *Gelatine* beim isoelektr. Punkt kann nicht auf osmot. Kräfte zurückgeführt werden, aber auf „Hydratation", d. h. eine auf Nebenvalenzen des hydrophilen Stoffes beruhende W.-Aufnahme, wobei unter Kontraktion des Systems Kompression einer Fl.-Hülle um die Teilchen stattfindet. Messung der Kontraktion in dest. W. bei verschiedener Temp., ferner in Abhängigkeit vom p_H (HCl u. NaOH) ergibt, daß mit sinkender Temp. die Hydratation zunimmt, die Entwicklungsgeschwindigkeit des Gleichgewichts fällt. Maximum der Hydratation im Bereich des isoelektr. Punktes, Abfall bei hohen u. niedrigen p_H; die Zunahme der Kontraktion bei $p_H < 1,5$ beruht wahrscheinlich auf sekundären Einflüssen. Quellung braucht nicht immer von einer Vol.-Abnahme des Systems begleitet zu sein. — Beim Einlegen von vollständig hydratisierter *Haut* oder Gelatine in die Lsg. eines adstringierenden Stoffes (*$ZnCl_2$*, *Alaun*) Expansion, deren Messung als Methode zur Best. der relativen adstringierenden Wrkg. dienen kann. (Colloid Symposium Monograph **7**. 41—49. 1930. Bethlehem [Pa.], Lehigh Univ.) Krüger.

B. Anorganische Chemie.

Otto Ruff und **Rudolf Keim**, *Die Reaktionsprodukte der verschiedenen Kohlearten mit Fluor.* I. *Das Kohlenstoff-4-fluorid (Tetrafluormethan).* Vff. nahmen die Unters. der Rk.-Prodd. des F mit verschiedenen C-Arten in Angriff, u. berichten über Darst. u. Eigg. des CF_4. Sie leiteten über entgaste Holzkohle F, kondensierten die Rk.-Prodd. in fl. Luft u. trennten u. reinigten CF_4 durch fraktionierte Dest. Es wurde durch die Rk. mit Na u. Analyse der entstandenen Prodd. identifiziert. Der F. wurde zu —186,3° (±1°), die D. der fl. Phase zu 1,96 bestimmt, u. das Mol.-Gew. aus der D.D. ermittelt. Die Dampfdrucke zwischen 180° u. —130° wurden gemessen u. der Kp. bei 1 at zu —130° berechnet. Es wurde festgestellt, daß CF_4 sehr reaktionsträge, temperaturbeständig u. in entgastem Paraffinöl l. ist. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **192**. 249—56. 13/9. 1930. Breslau, Techn. Hochsch.) Elstner.

F. C. Kracek und **C. J. Ksanda**, *Der Polymorphismus von Natriumsulfat.* IV. *Röntgenstrahlenanalyse.* (III. vgl. Kracek u. Gibson, C. **1930**. I. 1609.) Durch Röntgenstrahlenanalyse wurden drei Formen von Na_2SO_4 gefunden: *Na_2SO_4 I*, stabil über 240°, *Na_2SO_4 V* oder *Thenardit*, stabil bei gewöhnlichen Tempp., u. *Na_2SO_4 III.* metastabil unter 185°, aber inert in trockenem Zustande bei gewöhnlichen Tempp. Auch ein Röntgenstrahlendiagramm von $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ wurde aufgenommen. (Journ. physical Chem. **34**. 1741—44. Aug. 1930. Washington, Carnegie Inst.) Wreschner.

H. Wattenberg, *Über zwei Bildungsweisen von Natriumnitrid und Kaliumnitrid.* *K*, *Na*, *Rb* verbinden sich mit dem in der Glimmentladung angeregten N_2 zu Nitrid u. Azid in einem von der Art des Alkalimetalls, der Temp. u. der Einw.-Dauer abhängigen Mengenverhältnis. Wird N_2 von einigen mm Hg-Druck in Ggw. von feinverteiltem Na der elektr. Entladung eines Induktors ausgesetzt, so tritt momentane Rk. unter starkem Druckabfall ein; bei Unterbrechung nach der ersten schnellen N-Bindung nur *Na_3N*, kein *NaN_3* nachweisbar, bei längerer Einw. in zunehmendem Maße neben Na_3N auch NaN_3, in dem Na_3N mit dem aktivierten N weiter reagiert. Bei K bei niederer Temp. *KN_3*-Bldg. so rasch, daß die Zwischenstufe des *K_3N* überhaupt nicht

gefaßt werden konnte, bei 100° merkliche Mengen K_3N neben KN_3, bei 200° fast aller aufgenommener N als K_3N gebunden. Rb verhält sich ähnlich K. Bei der Rk. von Metall-Dampf mit akt. N entstehen nur oder vorwiegend u. zwar in gröberer Verteilung Nitride, die im Gegensatz zu den feinverteilten, in der Kälte gebildeten, schwärzlichen Prodd. schön rot sind. Die vorst. Rkk. wurden ohne wesentliche Unterschiede auch außerhalb der Entladungszone mit nach Strutt aktiviertem, gelbleuchtendem N erhalten. — Beim Erhitzen von Na + NaN_3 Rk. unter 200°, während NaN_3 allein oft lange über 350° gehalten werden mußte, bis plötzlich Zerfall eintrat. Rk.-Prod. Na_3N, h. schwarz, bei Zimmertemp. rot, mit W.-Dampf Bldg. von NH_3 u. NaOH. Beim Erhitzen einer durch Auflösung von Na u. NaN_3 in fl. NH_3 u. Verdampfen des NH_3 erhaltenen innigen Na-NaN_3-Mischung Umwandlung von über 50% des NaN_3 in Na_3N. Auch bei der therm. Zers. von NaN_3 allein ist bei vorsichtigem Arbeiten Na_3N als Zwischenstufe faßbar. Ähnliche Ergebnisse bei KN_3, teilweise Perpuffung des KN_3 bei der K_3N-Bldg. jedoch nicht vermeidbar; neben K u. unzers. KN_3 wird dann rotes K_3N gefunden, das sich scheinbar im geschmolzenen KN_3 löst u. dadurch oft mehr oder weniger hell gefärbt ist. Bei RbN_3 (vgl. Suhrmann u. Clusius, C. **1926**. I. 3591) nach dem Absublimieren des Metalls farblose u. gegen langes Erhitzen im Vakuum beständige, nach ihrem Verh. gegen W. jedoch als Nitride anzusprechende Rückstände. — Isolierung der Alkalinitride nicht gelungen; wegen Rk. des Nitrids mit diesen Lösungsmm. weder durch A. noch durch fl. NH_3 Metall u. Azid vom Nitrid trennbar; im Hochvakuum Zerfall des Nitrids bei Tempp., wo das Na merklich flüchtig ist. Eigg. des Na_3N: Farbe bei —180° orange, bei +20° zinnober, bei +100° dunkelrot, bei 300° schwarz. Dissoziation bei 150° merklich, bei 200° vollständiger Zerfall bei 200° in 1 Stde., bei 350° in wenigen Min. D. ca. 1,7. Gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich, mit absol. A. sofort Bldg. von Alkoholat u. NH_3, durch H_2 bei ca. 120° zu NaH u. NH_3 red. NaN_3 reagiert mit H_2 erst bei ca. 250° nach der Gleichung:

$$NaN_3 + 2\,H_2 = NaH + N_2 + NH_3$$

Gegen trocknen O_2 ist Na_3N bei Zimmertemp. beständig, beim Erhitzen Verbrennung. Mit NH_3 bei gewöhnlicher Temp. langsam Bldg. von Amid. Bei Kondensation von sehr wenig NH_3 bei —60° auf Na_3N tiefblaue Färbung, offenbar unter Bldg. eines Ammoniakats; nach dem Vertreiben des NH_3 durch Erwärmen Rückkehr der roten Farbe. Bei längerem Stehen des fl. NH_3 über Na_3N Verschwinden des blauen Bodenkörpers unter Bldg. von Amid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 1667—72. 9/7. 1930. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) Krüger.

A.-P. Rollet und **L. Andrès**, *Über die Cäsiumborate.* Bei Einw. von Borsäure auf Cs_2O in alkoh. Lsg. wurden drei Caesiumborate erstmalig festgestellt: *Caesiumpentaborat* $5\,B_2O_3 \cdot Cs_2O \cdot 8\,H_2O$, kleine orthorhomb. Krystalle, Löslichkeit bei 18° = 3 g in 100 g W. *Caesiumdiborat* $2\,B_2O_3 \cdot Cs_2O \cdot 5\,H_2O$, große orthorhomb. Krystalle, verliert bei Erhitzung über 80° sein Krystallwasser u. zeigt wechselnde Löslichkeit. *Caesiummonoborat* $B_2O_3 \cdot Cs_2O \cdot 1\,H_2O$, orthorhomb. Prismen, Löslichkeit 100,1 g in 100 g W. Das Monoborat verliert sehr leicht sein Krystallwasser, im Vakuum schon bei Tempp. von 40—45°. Dem Diagramm des Systems B_2O_3-Cs_2O-H_2O entsprechend müßte sich bei höheren Tempp. oder bei großem Cs_2O-Geh. ein wasserärmeres Hydrat abscheiden. Unterss. darüber sind im Gange. (Compt. rend. Acad. Sciences **191**. 375—78. 25/8. 1930.) Wreschner.

Bernhard Neumann und **Carl Kröger**, *Zur Bildung des Chlorkalks.* Vff. entwickeln eine Deutung für die Entstehung des Chlorkalks bei der Chlorierung von Kalk-

$$\underset{\mathrm{I}}{\left[Ca\langle^{OCl}_{Cl} \cdot Ca(OH)_2\right] \cdot H_2O} \quad \underset{\mathrm{II}}{\left[3\,Ca\langle^{OCl}_{Cl} \cdot Ca(OH)_2\right] \cdot 3H_2O} \quad \underset{\mathrm{III}}{\left[3\,Ca\langle^{OCl}_{Cl} \cdot Ca(OH)_2\right] \cdot 5\,H_2O}$$

hydrat, die unterhalb 0° zu I u. oberhalb 0° zu II bzw. III führt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **192**. 179—86. 13/9. 1930. Breslau, Techn. Hochsch.) Elstner.

Elsa R. Orent und **O. S. Rask**, *Die Herstellung von manganfreiem Magnesium.* Das Mangan wird mittels Kaliumperjodat zu Permanganat oxydiert. Dann folgt eine Elektrolyse in einer Spezialzelle, wo Magnesiumhydroxyd in einem gesonderten Kathodenraum u. das Permanganat in einem besonderen Anodenraum abgeschieden wird. Eine wesentliche Eig. dieser Zelle ist, daß dabei der H_2 von der Berührung mit dem Permanganat ausgeschlossen wird. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2776—79. Juli 1930. Baltimore [Maryland], The John Hopkins Univ., School of Hyg. and Publ. Health.) Schusterius.

Shoichiro Nagai und **Ryuichi Naito**, *Studien über grundlegende Synthese von Calciumaluminaten und ihrer Hydratation.* IV. (III. vgl. C. **1930**. II. 289; vgl. auch C. **1930**. II. 895.) Wie früher für andere Aluminate u. Silicate, so wurde hier durch Mischung von 3 Moll. $CaCO_3$ mit 1 Al_2O_3 u. stufenweises Erhitzen die Rk. zwischen den Oxyden verfolgt. Durch Best. des freien Kalkes wurde gefunden, daß bei 1550° die Verb. $3\,CaO \cdot SiO_2$ vorliegt. Zuerst wird das Aluminat 1 : 1, dann 5 : 3, dann erst je nach Zus. der Mischung 3 : 1 oder 3 : 5 gebildet. In einer Mischung 5 : 1 wurde nach Extraktion des freien Kalkes mit der Glycerin-A.-Lsg. von Ammonacetat festgestellt, daß $3\,CaO \cdot SiO_2$ vorlag. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **33**. 17 B—19 B. Jan. 1930. Tokyo, Univ. Inst. f. angewandte Chemie.) Salmang.

L. F. Yntema, *Beobachtungen an seltenen Erden.* XXXV. *Die Trennung von Europium durch elektrolytische Reduktion.* (XXIV. vgl. C. **1926**. II. 872.) Zweiwertiges $EuSO_4$ konnte aus einer sauren Lsg. durch elektrolyt. Red. in Ggw. des SO_4-Ions ausgefällt werden. $EuSO_4$ ist eine weiße krystalline Verb. Es konnte bei 65° getrocknet werden. Das Salz ist unl. in verd. Säuren u. wird durch verd. HNO_3 oxydiert. Das Bogenspektrum zeigte eine geringe Verunreinigung durch Sm (1—2%). (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2782—84. Juli 1930. Urbana [Illinois], Chem. Lab. of the Univ.) Schust.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

H. Wieseneder, *Studien an Sanden des niederösterreichischen Marchfeldes.* Die Sande werden auf ihren Mineralbestand u. ihre chem. Zus. untersucht. Dabei werden grobkörnige Donausande, lößähnliche Feinsande u. Flugsande oder Dünensande unterschieden. Letztere enthalten bis 88% Quarz, gegenüber 70% im Feinsand u. 72% im Grobsand. (Mineralog. petrograph. Mitt. Abt. B der Ztschr. Kristallogr. etc. **40**. 303—24. 1930. Wien, Hochsch. f. Bodenkultur.) Enszlin.

J. Morozewicz, *Der Mariupolit und seine Blutsverwandten.* (*Chemisch-petrographisches Studium.*) Mariupolite sind Gesteine von der Azowschen krystallin. Tafel, welche aus Albit, Nephelin u. Ägirin bestehen. Dazu kommen als akzessor. Mineralien Sodalith, Cancrinit, Lepidomelan, Zirkon, Beckelith, Pyrochlor, Flußspat, seltener Hämatit, Magnetit, Ilmenit u. Rutil. Die Struktur variiert von grobkörnigen bis zu phonolith. Typen. Krystallograph. u. chem. Unters. der einzelnen Typen. (Mineralog. petrograph. Mitt. Abt. B der Ztschr. Kristallogr. etc. **40**. 335—436. 1930. Warschau.) Enszlin.

Elwyn L. Perry, *Faseriger Magnetit nach Chrysotil.* Im Caspar Mountain treten in präkambr. Gesteinen asbestführende Serpentine auf, welche Magnetite enthalten. Der Magnetit ist als letzte Krystallisation zu betrachten, welche den vorhandenen Chrysotil teilweise verdrängt u. nun in Form feiner Fasern erhalten ist. (Amer. Journ. Science [Silliman] **20** [5]. 177—79. Sept. 1930. Williamstown, Mass., Williams Coll.) Enszlin.

Sándor Koch, *Einige Wismutmineralien aus dem Banater Kontaktgebiet.* Angabe von neuen Analysen ungar. Bi-Mineralien, wie Bismutin, Cosalit u. Rezbányit. Krystallograph. Beschreibung von Bismutosphärit u. Eulytin. (Ztrbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. **1930**. 49—56. Budapest.) Enszlin.

Jirô Sasaki, *Bestimmung des He-Gehalts einiger japanischer Mineralien.* II. (Vgl. C. **1930**. I. 2231.) Es wurden unter andern Naegit, Ilmenit, Rutil u. Apatit auf ihren He-Geh. untersucht u. bei Naegit aus Naegi in Gifu 0,00051% He, bei einem Konglomerat von Samarskit u. Columbit aus Ishikawa in Fukushima 0,0035% He u. bei einem Ilmenit aus Korea 0,000008% He festgestellt. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. **13**. 244—45. 20/6. 1930.) Schusterius.

S. J. Shand, *Kalkstein und der Ursprung der Feldspatvertretergesteine: Nachlese vom Geologischen Kongreß.* Die Resorption von Kalken durch granit. u. basalt. Magmen wird besprochen. Durch Umsetzung der granit. Magmen mit $CaCO_3$ entstehen einfache u. komplexe, kieselsäureärmere Silicate, welche die Feldspatvertretergesteine bilden. (Geological Magazine **67**. 415—27. Sept. 1930. Stellenbosch, Südafrika.) Enszlin.

Karl Preclik, *Skarngesteine aus der moldanubischen Glimmerschieferzone bei Pernstein in Mähren.* (Mineralog. petrograph. Mitt. Abt. B der Ztschr. Kristallogr. etc. **40**. 437—41. 4/9. 1930. Prag.) Enszlin.

Curt Teichert, *Über die Möglichkeit der synthetischen Entstehung einiger Metallsulfide in Kalken durch die konzentrierende Tätigkeit der Organismen.* Die Daten über den Geh. des Meerwassers u. der darin lebenden Organismen an Pb u. Zn werden zu-

sammenfassend angegeben. Daraus zieht Vf. den Schluß, daß die Organismen wichtige u. wesentliche Metallkonzentratoren sind u. durch diese Eig. geolog. Wichtigkeit erlangen können. (Ztrbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. B. **1930.** 49—70.) ENSZLIN.

Robert Potonié, *Entstehung von Kohlensäure im Erdinnern und ihr Auftreten in Bergwerken.* Der Vf. berichtet über Unterss. in der Wenzeslausgrube nach dem Kohlensäureausbruch 1928. Es werden die verschiedenen Ansichten über die Herkunft der CO_2 besprochen, die Zusammenhänge zwischen dem Vork. von Ausbrüchen u. Säuerlingen u. die kohlensäuregefährdeten Bergbaugebiete in bezug auf ihre Lage zum jungpaläozoischen Vulkanismus. Ein Zusammenhang zwischen der primären Beschaffenheit der Kohle u. den Kohlensäureausbrüchen besteht nicht. Die CO_2 ist in der Kohle nicht kolloidal gel., sie findet sich nur in Hohlräumen, insbesondere auf feinsten Klüftchen, den Zellen der fossilen Holzkohle. Die plötzliche Entgasung ist eine Folge der durch den Abbau veränderten Belastung. (Ztschr. angew. Chem. **43.** 767—69. 30/8. 1930. Berlin.) JUNG.

Herculano de Carvalho, *Das Vorkommen von Uran im Mineralwasser. Beziehung dieses Elementes zum Radium.* Der radioakt. Geh. des W. von 12 Quellen des Caria-Gebietes (Casteleiro-Portugal) wird untersucht. Es wird ein besonders großer Geh. von RaEm u. gel. Ra festgestellt; so enthält das eine dieser Gewässer $3{,}4 \cdot 10^{-11}$ g Ra pro Liter. Außerdem wird in 5 der untersuchten Gewässer nach Eliminierung des Ra ein U-Geh. gefunden, der in der Größenordnung von 10^{-6} g pro Liter ist. Das Gesamtergebnis der Verss. des Vfs. ist folgendes: 1. U findet sich neben gel. Ra in den radioakt. Gewässern; 2. es gibt keine konstante Beziehung zwischen dem Ra- u. U-Geh. (Compt. rend. Acad. Sciences **191.** 95—96. 16/7. 1930.) G. SCHMIDT.

F. Paneth, *Zur Frage des Ursprungs der Meteorite.* (Nach gemeinsamen Verss. mit **Wm. D. Urry** und **W. Koeck.**) (Vgl. C. **1930.** I. 3289.) Aus Beststs. des *He*- u. *Ra*-Geh. der Meteorite wurde das Alter der Meteorite berechnet. Diese Altersbeststs. sowie die chem. Befunde führten Vf. unter Berücksichtigung astronom. u. astrophysikal. Überlegungen zu der Annahme, daß die Meteorite aus dem Elementgemisch der Sonne stammen u. genet. mit dem Planeten verknüpft sind; die ältesten, die sich unverändert erhalten haben, sind danach etwa gleichzeitig mit unserer Erde erstarrt. (Ztschr. Elektrochem. **36.** 727—32. Sept. 1930. Königsberg, Univ.) WRESCHNER.

[russ.] **Anatolij Kapitonowitsch Boldyrew**, Krystallographie. Leningrad: Verlag Kubutsch 1930. (331 S.) Rbl. 4.50.

[russ.] **A. E. Fersman**, Die Chibiner Apatite. Leningrad: „Apatit". 1930. (300 S.) Rbl. 6.—.

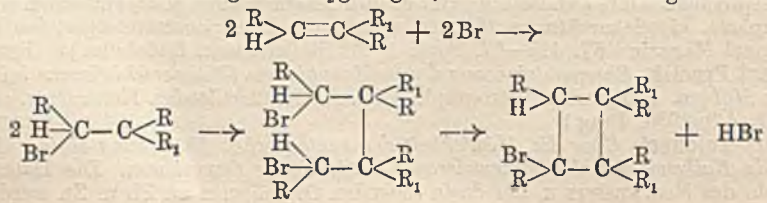
[russ.] **Nikolai Chrissanfowitsch Platonow**, Eisenerze und andere Mineralien des Choper-Distrikts. Ssaratow: Staatsverlag R S F S R. 1930. (71 S.) Rbl. 1.50.

[russ.] **Wiktor Wassiljewitsch Tschernych**, Mineralogie des Bashener Asbestvorkommens. Leningrad: Geologisches Komitee. 1930. (72 S.) Rbl. 1.—.

D. Organische Chemie.

Erich Lehmann, *Die Fortschritte der organischen Chemie 1924—1928.* III. (II. vgl. C. **1930.** I. 3423.) (Ztschr. angew. Chem. **43.** 623—27. 635—42. 650—55. 669—72. 680—86. 708—11. 19/7. 1930.) JUNG.

A. Berthoud, *Photobromierung der organischen Verbindungen mit Äthylendoppelbindung.* (Vgl. BERTHOUD u. BÉRANECK, C. **1927.** II. 385.) Vf. versucht, bei der Photobromierung von *Zimtsäure* u. *α-Phenylzimtsäurenitril* in CCl_4-Lsg. die von dem früher aufgestellten Rk.-Mechanismus geforderte intermediäre Bldg. einer Monobromverb. ABr durch Nachweis einer durch Vereinigung von 2 ABr-Radikalen entstehenden polymeren Verb. A_2Br_2 direkt zu beweisen. Bei der Photobromierung von Zimtsäure im Licht einer PHILIPS-Lampe unter Bedingungen, bei denen die Quantenausbeute in bezug auf ABr_2 gering ist, war die zur vollständigen Umwandlung



der Zimtsäure erforderliche Menge Br_2 immer etwas geringer als diejenige, die notwendig gewesen wäre, wenn ABr_2 das einzige Rk.-Prod. gewesen wäre, d. h. es ist in kleiner Menge ein Br-ärmerer Körper entstanden, dessen Bldg. auch durch Löslichkeitsverss. bestätigt wird (15 ccm Bzl. lösen bei 16° 0,122 g reines Zimtsäuredibromid). Verss. zur Isolierung des Körpers waren erfolglos. — Bei Belichtung eines Gemisches von Br_2 (0,05-mol. /l) u. α-Phenylzimtsäurenitril (0,1-mol./l) in CCl_4 durch Sonnenlicht keine Abscheidung von Dibromid, sondern voluminöser Nd. unter gleichzeitiger Bldg. von etwas HBr; nach 4—6 Stdn. enthält die Lsg. nur noch Spuren Br_2. Die Abscheidung des festen Körpers dauert im Dunkeln an. Bei Zusatz von PAe. zur CCl_4-Lsg. oder beim Eindunsten Abscheidung einer viscosen M., sll. in Bzl., weniger l. in A.; durch mehrfaches Umkrystallisieren aus A. etwas gelbliche, krystalline, noch etwas viscose M., F. 60—70°, Mol.-Gew. kryoskop. in Bzl. 290, Br-Geh. 12,5%, anscheinend nicht einheitlich. Das sich spontan aus der CCl_4-Lsg. abscheidende Prod. ist teilweise l. in Bzl., aus der h. Bzl.-Lsg. beim Abkühlen sehr kleine Krystalle, die nach dem Trocknen eine pulverige, scheinbar amorphe M. bilden; F. (Zers.) 225°; fast unl. in Ä., PAe., CS_2; 10 ccm A. lösen bei 20° 0,004 g, 10 ccm CCl_4 0,01 g, 10 ccm Bzl. 0,062 g; Zus. nach N-Geh. (5,85%), Br-Geh. (16,5%), Mol.-Gew. ebullioskop. in Bzl. (485) u. kryoskop. in Campher (469) $C_{30}H_{21}N_2Br$. Statt des erwarteten Polymeren $(C_{15}H_{11}NBr)_2$ ist anscheinend eine um 1 HBr ärmere Verb. entstanden, nach obigem Schema, das die Bldg. mehrerer Isomeren oder Stereoisomeren voraussieht (R u. R_1 = C_6H_5 bzw. CN). Der in h. Bzl. unl. Anteil des spontan aus der belichteten CCl_4-Lsg. abgeschiedenen Prod. ist in allen gewöhnlichen Lösungsmm. unl.; F. (Zers.) ca. 225°, Br 16,15%, N 5,85%, danach vielleicht ein Isomeres der vorst. Verb., Mol.-Gew. kryoskop. in Campher jedoch höher u. sehr unregelmäßig (520—954); vielleicht ein Gemisch . Die Bldg. der Verb. $C_{30}H_{11}N_2Br$ ist mit dem Mechanismus von Purkayastha u. Ghosh (C. **1928**. I. 650) nicht zu erklären. Die Ergebnisse an Zimtsäure zeigen, daß die intermediären Radikale ABr nicht nur unter Bldg. von A_2Br_2, sondern auch unter Bldg. von A + ABr_2 oder 2 A + Br_2 miteinander reagieren. (Helv. chim. Acta **13**. 385—91. 2/5. 1930. Neuchâtel, Univ.) Krüger.

H. van de Walle und **V. de Landsberg**, *Darstellung des symmetrischen Bromjodäthylens.* (Vgl. C. **1926**. I. 870.) Zur Darst. des *symm. Bromjodäthylens* wurde ein Gemisch bzw. eine geeignete Lsg. von Br u. J auf 12 Waschflaschen verteilt u. C_2H_2 durchgeleitet. Verf. I: In jeder Flasche 75 g Br u. 25 g J, mit W. überdeckt. Rk. beendet, wenn die wss. Schicht völlig entfärbt ist. Erhalten 1050 g Rohprod., violettes Öl. — Verf. II: Lsg. äquimolekularer Mengen Br u. J in konz. HCl. Rk. nach Entfärbung unterbrochen. Aus 80 g Br u. 125 g J in 2 l HCl 170 g Rohprod. — Verf. III: Mit Chlf. oder A. als Lösungsm. Die Chlf.-Lsgg. werden schließlich hellrosa, während die A.-Lsgg. tiefbraun bleiben. — Verf. I: A. Direkte Dest. des Rohprod. Reichliche Entw. von J u. HBr. Keine J-haltige Verb. isoliert, sondern hauptsächlich *Di-* u. *Tribromäthylen*, ferner etwas *Tetrabromäthan*. — B. 3 kg Rohprod. mit 4 kg n-Butylalkohol gemischt u. fraktioniert. Folgende Fraktionen untersucht: 1. 206 g von $Kp._{760}$ 100—102°, nach nochmaliger Fraktionierung $Kp._{733}$ 97,9—98,5°, $D.^{20}_4$ 1,1933. Ist ein *azeotrop. Gemisch von Butylalkohol u. Butylbromid* mit 87,6% des letzteren. — 2. 138 g von $Kp._{760}$ 113,6 bis 114,0°, $D.^{20}_4$ 1,1422. Ist ein *azeotrop. Gemisch von Butylalkohol u. Butyljodid* mit 60,0% des letzteren. — 3. 3173 g von $Kp._{760}$ 116,8—117,0°, $D.^{20}_4$ 0,9522. Ist ein *azeotrop. Gemisch von Butylalkohol, Bromjodäthylen u. Buttersäurebutylester* mit 22,2% der 2. u. 15% der 3. Verb. Entfernt man den Butylalkohol mit W. u. fraktioniert den Rest, so erhält man eine Fl. von $Kp._{748}$ 141°, $D.^{20}_4$ 1,2822, ein *azeotrop. Gemisch von Buttersäurebutylester u. Bromjodäthylen* mit 55,5% des letzteren. — 4. 1704 g Rückstand. Daraus durch Fraktionierung Butylalkohol, *trans-Dijodäthylen*, Buttersäurebutylester, *cis-Dijodäthylen* u. *Tetrabromäthan*. — Nach Verf. I bilden sich ca. 24% Bromjodäthylen, 1% Dijodäthylen u. 36% Tetrabromäthan, welch letzteres bei der direkten Dest. in Di- u. Tribromäthylen, Br u. HBr zerfällt. Das Br verdrängt das J aus den J-haltigen Prodd. Das lästige Tetrabromäthan läßt sich aus dem Rohprod. durch Dampfdest. entfernen, da es weniger flüchtig ist als Bromjodäthylen. Letzteres läßt sich dagegen aus dem azeotrop. Gemisch mit Buttersäurebutylester nicht isolieren. — Verf. II: A. Direkte Dest. des Rohprod. Dabei teilweise Zers. Erhalten: Wenig *Chlorbromäthylen, Dibromäthylen*, reichlich *Chlorjodäthylen, Bromjodäthylen, Dijodäthylen* (cis u. trans). — B. 2575 g Rohprod. mit gleicher Menge Butylalkohol fraktioniert. Folgende Fraktionen untersucht: 1. 73 g von Kp. 60—112°, bei nochmaliger Dest. Kp. 79—80°, $D.^{15}_4$ 1,7840. Ist *Chlorbromäthylen*. — 2. 938 g von Kp. 108,5—108,8°,

$D.^{20}_4$ 1,534. Ist ein *azeotrop. Gemisch von Butylalkohol u. cis-Chlorjodäthylen* mit 75% des letzteren. — 3. 151 g von Kp. 112—116°. Gemisch der vorigen u. folgenden Fraktion. — 4. 3123 g von Kp. 117,2—117,4°, $D.^{20}_4$ 1,043. Ist ein *azeotrop. Gemisch von Butylalkohol u. Bromjodäthylen* mit 32% des letzteren. — 5. 535 g Rückstand. Gemisch von Butylalkohol u. *Dijodäthylen*. — Nach Verf. II bilden sich 2,8% Chlorbromäthylen, 4,7% Dibromäthylen, 27,3% Chlorjodäthylen, 38,8% Bromjodäthylen u. 11% Dijodäthylen. Bei direkter Dest. wird ein Teil der Äthylene zers. Das Chlorbromäthylen rührt von kleinen Mengen Cl im Handels-Br her. Dagegen verdankt das Chlorjodäthylen seine Bldg. der Ggw. von ClJ, entstanden nach der Rk.:

$$HCl + BrJ = HBr + ClJ.$$

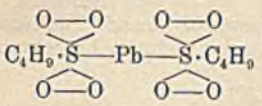
— Verf. III: A. 160 g Br u. 254 g J in 1500 g Chlf. lieferten 400 g Rohprod. Daraus durch Dampfdest. u. Fraktionierung 78 g *Dijodäthylen* u. 154 g *Bromjodäthylen*. — B. Desgleichen in 2 l A. Erhalten 109 g *Bromjodäthylen* u. reichlich *Dijodäthylen*. — Zu empfehlen sind Verf. II (mit Butylalkohol) u. Verf. III in Chlf. — *Bromjodäthylen* ist, dunkel u. verschlossen aufbewahrt, gut, sonst wenig haltbar. Es wurde immer nur eines der beiden Stereoisomeren erhalten, welches, entsprechend früheren Erfahrungen, als die *cis-Form* angesehen wird. $Kp._{760}$ 149,0—149,1°, $Kp._{70}$ 74,9—75,1°, $Kp._{21}$ 48,7—48,9°, F. 16,5°, $D.^{20}_4$ 2,6396, n_D^{20} = 1,632 59, M_D = 31,49 (ber. 31,53), spezif. Induktionsvermögen 3,09, mol. Polarisation 36,3. Weitere *azeotrop. Gemische*: Mit *Eg.*, Kp. 115,6° (40,5% C_2H_4BrJ); mit *Propionsäure*, Kp. 135,3° (65,2% C_2H_4BrJ). Verss., Bromjodäthylen zu isomerisieren, waren erfolglos. Durch Br wird Bromjodäthylen in Dibromäthylen übergeführt. (Bull. Soc. chim. Belg. **39**. 309—28. Juli 1930. Brüssel, Univ.) LB.

P. Mondain-Monval und **B. Quanquin**, *Über die Bildung von Peroxyden bei der direkten Oxydation von Kohlenwasserstoffen durch Luft.* Bei der Luftoxydation von KW-stoffen bei niedrigen Tempp. (MONDAIN-MONVAL u. QUANQUIN, C. **1930**. II. 1349) treten neben CO_2 u. Aldehyden ölige Prodd. auf, die nach Dest. im Vakuum das Verh. von *Peroxyden*, R·O·OH, zeigen. Sie sind schwach sauer, l. in W., A., unl. in KW-stoffen, oxydieren $TiCl_3$ zu $TiCl_4$, Hydrochinon zu Chinhydron. KJ wird (fest oder in wss. Lsg.) unter lebhafter Entw. eines größtenteils aus H_2 bestehenden Gases zu Jod oxydiert. $K_2Cr_2O_7$ gibt in Ggw. von Ä. die Blaufärbung der Überchromsäure. Mit 1-n. NaOH oder KOH wird lebhaft Gas (H_2 u. wenig KW-stoffe) entwickelt, in konz. Laugen erfolgt die Rk. fast explosionsartig. In der Lsg. finden sich Formiate u. Methanol. — Bei vorsichtigem Erhitzen des Öles entwickelt sich gegen 200° Gas; die Rk. wird rasch heftiger u. geht gelegentlich in eine kleine Explosion über. Die Zers. ist exotherm u. verläuft unter bläulicher Luminescenz, Bldg. von Aldehyden, besonders Formaldehyd, u. Entw. eines weißen Rauches. Durch Anwendung von niedrigen Tempp. kann man die Ausbeute an Peroxyd bis auf 20—25 ccm Öl auf 70 g Hexan erhöhen. Das Öl ist auch bei gewöhnlicher Temp. unbeständig; es zers. sich langsam unter Gasentw., die durch poröse Stoffe beschleunigt wird, der Aldehydgeh. nimmt zu, die oxydierenden Eigg. werden schwächer. Die Rkk. sind denen des Monomethylhydroperoxyds von RIECHE u. HITZ (C. **1929**. II. 2431) sehr ähnlich. (Compt. rend. Acad. Sciences **191**. 299—301. 11/8. 1930.) OSTERTAG.

Emil Ott und **E. Emmet Reid**, *Reaktionen einiger Mercaptane mit alkalischen Natriumplumbitlösungen.* Bei der Einw. einer Reihe von n. u. sek. Mercaptanen auf eine alkal. Na-Plumbitlsg. („Doctorlsg.") verlief die Rk. in der Hauptsache unter Bldg. von neutralen Pb-Mercaptiden der Formel $Pb(SR)_2$ u. bas. Pb-Verbb. der Zus. (OH)Pb(SR). Als Nebenrk. trat dabei die Bldg. von Na-Mercaptiden in Erscheinung, die aber im allgemeinen nur bei den sek. Mercaptanen größere Ausdehnung annahm. Die Verss. wurden mit den *n-Butyl-*, *n-Hexyl-* u. *n-Octylmercaptanen* u. weiter mit den *sek. Propyl-*, *sek. Butyl-* u. *sek. Octylmercaptanen* quantitativ durchgeführt, qualitative Messungen wurden mit der vollständigen Reihe vom sek. Propyl- bis zum sek. Nonylmercaptan u. der n. Reihe vom Äthyl- bis zum Nonylmercaptan angestellt. Dabei verhielten sich die entsprechenden Glieder der sek. u. n. Reihen ganz verschieden. Die Pb-Salze der sek. Mercaptane waren viel löslicher als die der n. Verbb. u. konnten zum Teil im krystallin. Zustand erhalten werden. In der primären Reihe nahm die Löslichkeit der Pb-Verbb. mit steigendem Mol.-Gew. ab, während in der sek. Reihe das umgekehrte der Fall zu sein schien. Die bas. Mercaptide waren bei den sek. Verbb. weniger l. als die entsprechenden neutralen, bei den n. Verbb. war die Löslichkeit der bas. Salze größer als die der neutralen. Die Pb-Mercaptide verhielten sich wie organ. Verbb. u. waren zum großen Teil in organ. Lösungsmm. l. Vom n-Octylmercaptan konnte das neutrale u. bas. Pb-Deriv. isoliert werden; die bas. Verbb. des Isopropyl-

u. sek. Butylmercaptans wurden fast rein erhalten. Bei der Zers., die durch Anwesenheit von freiem Mercaptan beschleunigt zu werden schien, bildeten sich Pb-Sulfide u. Alkylsulfid. — Zur Darst. der Bleimercaptide wurde eine bestimmte Menge Mercaptan in Bzl gel. u. diese Lsg. im Scheidetrichter mit ca. der Hälfte ihres Volumens Doctorlsg., deren Na-Plumbitgeh. genau bekannt war, geschüttelt. Die beiden gebildeten Schichten wurden sorgfältig getrennt, eine bestimmte Menge der Bzl.-Lsg. in ein gewogenes Becherglas gebracht u. dann das Bzl. im Luftstrom vorsichtig verdampft. Nach Trocknen im Exsiccator u. Rückwägen ließ sich durch S- u. Pb-Best. die Natur des gebildeten Mercaptids bestimmen. (Ind. engin. Chem. **22**. 878—81. Aug. 1930. Baltimore, Md., JOHNS HOPKINS Univ.) POETSCH.

Emil Ott und **E. Emmet Reid**, *Autoxydation von Bleimercaptiden.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Oxydation von Pb-Mercaptiden mit Luft-O lieferte ziemlich beständige Peroxyde, die einen hohen, aber wechselnden O-Geh. aufwiesen. Dabei ließen sich reine Verbb. im allgemeinen nicht erhalten, jedoch konnte im Falle des sek. Butylderiv. eine anscheinend einheitliche Substanz isoliert werden, deren Pb- u. S-Geh. der Formel $Pb(S\cdot C_4H_9)_2\cdot O_8$ entsprach u. die möglicherweise die nebenst. Konst. hat. Die Existenz gleicher Peroxyde wurde für alle Glieder der vollständigen n. Reihe vom Äthyl- bis Nonylmercaptid, der sek. Reihe vom Propyl- bis zum Nonylmercaptid u. ebenso für das Isobutylmercaptid nachgewiesen. Die Bldg. der Peroxyde ging ebenfalls in der Dunkelheit vor sich, verlief dabei nur langsamer; in Ggw. von freiem Mercaptan in der Lsg. wurde das Peroxyd sehr langsam u. nur in Spuren gebildet, wobei die Bldg. von Pb-Hydroxyd u. Alkyldisulfid die Hauptrk. darstellte. Den Peroxyden ähnliche Prodd. konnten auch durch direkte Einw. von H_2O_2-Lsgg. auf die Pb-Mercaptidlsgg. erhalten werden. (Ind. engin. Chem. **22**. 882—84. Aug. 1930. Baltimore, Md., JOHNS HOPKINS Univ.) POETSCH.



Emil Ott und **E. Emmet Reid**, *Reaktionen von Bleimercaptiden mit Schwefel.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Rk. von Pb-Mercaptiden in Bzl.-Lsg. mit S verlief die Rk. nicht nur unter Bldg. von PbS, wie allgemein angenommen wird, sondern führte auch zu Verbb. vom Typus $Pb_2S(SR)_2$, $Pb_2(OH)_2S_3$ u. $Pb_2(OH)_4S_4$, die sich jedoch schnell zersetzten. In einigen Fällen zeigte die Analyse definierte Verbb., meistens lagen jedoch Gemische vor. So lieferten die neutralen sek. Butyl- u. n.-Butylbleimercaptide in Bzl.-Lsg. bei Zusatz einer S-Lsg. in CS_2 Verbb., die der Formel $Pb_2S(SC_4H_9)_2$ entsprachen. Diese braungefärbten Substanzen entsprachen dem bekannten $PbSCl_2$, das aus Bleichlorid u. H_2S erhalten wird. Die bas. Pb-Mercaptide reagierten in ähnlicher Weise. Aus dem bas. Pb-Deriv. des sek. Butylmercaptans schienen sich zwei Verbb. der Formeln $Pb_2(OH)_2S_3$ u. $Pb(OH)_2S_4$ zu bilden, die orange gefärbt u. ziemlich beständig waren, jedoch keine Alkylgruppen enthielten. Das bas. n-Octylbleimercaptid führte zu einem Prod. der Zus. $HO\cdot Pb\cdot S\cdot S\cdot Pb\cdot OH$, das sich schnell unter Dunkelfärbung zersetzte. Beim Zugeben von S zu Lsgg., die neutrale u. bas. Pb-Mercaptide enthielten, entstanden rotbraune Substanzen, die Gemische von Rk.-Prodd. jeder Komponente zu sein schienen. (Ind. engin. Chem. **22**. 884—86. Aug. 1930. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.) POETSCH.

Erich Krause und **Paul Dittmar**, *Autokomplexbildung als wahrscheinliche Ursache der Sonderstellung der Alkylthalliumverbindungen.* Die einzigen bekannten organ. Tl-Verbb. sind solche vom Typ R_2TlX; sie sind meist auffallend schwer l. Es ist unmöglich, das Tl weiter zu alkylieren, u. bei der Bromierung der Dialkyl-Tl-halogenide in Pyridin wurden statt der erwarteten Monoalkylthalliumdihalogenide komplexe Alkylpyridiniumtetrabromthalliate erhalten (C. **1926**. II. 2148). Vff. vermuten nun, daß die Eigg. der Organothalliumverbb. ebenso wie die der Al- u. Boralkyle durch Nebenvalenzäußerungen bedingt werden. Um die Struktur der Dialkylthalliumverbb. aufzuklären, führten Vff. Mol.-Gew.-Beststs. aus. Wegen der außerordentlichen Schwerlöslichkeit dieser Körper eignen sich hierfür nur die etwas besser l. Fluoride. Da die Löslichkeit in Bzl. mit steigender Größe der aliphat. Gruppe zunimmt, wurden die noch nicht bekannten n-(1)-Hexylthalliumverbb. zur Mol.-Gew.-Best. herangezogen. Die Ergebnisse der an Di-n-(1)-hexylthallifluorid sowie am Diisoamyl- u. Diisobutylthallifluorid ausgeführten Mol.-Gew.-Beststs. sprechen keinesfalls für monomolekularen Bau dieser Verbb. Die Frage nach der Größe dieser Autokomplexe wollen Vff. vorerst nicht entscheiden. Unter denselben Bedingungen ausgeführte Mol.-Gew.-Beststs. er-

gaben, daß Triisoamylzinnfluorid ebenso wie Triphenylzinnchlorid u. Triphenylbleichlorid monomolekular sind.

Versuche. *Di-n-(1)-hexylthallichlorid*, $C_{12}H_{26}ClTl$. Aus $TlCl_3$ u. $C_6H_{13}MgCl$ in äth. Lsg., mit W. u. verd. HCl zersetzt u. Rohprod. mit Pyridin extrahiert. Aus Pyridin oder viel A. farblose Blättchen, die bei 190° zusammensinken. — *Di-n-(1)-hexylthallifluorid*, $C_{12}H_{26}FTl$. Durch Umsetzung des Chlorids mit AgF in wss. Suspension Aus sehr wenig A. farblose Nadeln; Zers. bei 185°. Sll. in A., ll. in CCl_4, warmem Bzl. u. Ä., mäßig l. in W., wl. in Aceton. — *Di-n-(1)-hexylthallibromid*, $C_{12}H_{26}BrTl$. Aus der wss. Lsg. des Fluorids durch HBr oder Bromidlsg. Aus A. weiße Rhomboeder, die bei 205° zu schwinden beginnen u. bei 216° verpuffen. — *Di-n-(1)-hexylthallijodid*. Darst. analog dem Bromid. Aus A. u. wenig Pyridin Täfelchen, die sich von 190° an zersetzen. — *Di-n-(1)-hexylthallinitrat*, $C_{12}H_{26}O_3NTl$. Aus der wss. Lsg. des Fluorids durch HNO_3 ausfällbar; swl. in W. Aus sehr viel A. Nadeln vom Zers.-Punkt 270—271°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 1953—57. 17/9. 1930. Berlin, Anorgan.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) Bondi.

H. P. A. Groll, *Triorganothalliumverbindungen. Thalliumtriäthyl und Thalliumdiäthyl-[triphenylmethyl]*. Die Darst. des *Thalliumtriäthyls* gelang durch Umsetzung von Diäthylthalliumchlorid mit Lithiumäthyl:

$$(C_2H_5)_2TlCl + LiC_2H_5 = Tl(C_2H_5)_3 + LiCl.$$

Das LiC_2H_5 besitzt gegenüber NaC_2H_5 den Vorteil, daß es in PAe. l. ist. Darst. desselben vgl. Schlenk u. Holtz (Ber. Dtsch. chem. Ges. **50** [1917]. 262); die hier benutzte Technik u. Apparatur ist, mit geringfügigen Änderungen, auch für die Darst. des $Tl(C_2H_5)_3$ geeignet. Beide Komponenten müssen so rein wie möglich sein. 32,5 g $(C_2H_5)_2TlCl$ mit PAe. übergossen, Luft durch N verdrängt, unter Kühlung im Kältegemisch 6 g LiC_2H_5 zugegeben, mit PAe. nachgewaschen, ca. 20 Min. außerhalb des Kältegemisches (Rk.-Gemisch nicht über Raumtemp.!), dann im Dunkeln 24—48 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. App. geöffnet, abdekantiert, zentrifugiert, alles im N-Strom, durch die Lsg. trockene, CO_2-freie Luft geleitet, um LiC_2H_5 zu zerstören, Filtrat im Vakuum verdampft. Ausbeute an reinem $Tl(C_2H_5)_3$ 25 g. Hellgoldgelbe, bei höherer Temp. tiefer gelbe Fl., in CO_2-Aceton noch fl. u. gelb, in fl. Luft fast weiße Krystalle, Kp.$_{1,5}$ 54,6—54,8°, unter at-Druck bei 129° Zers., D.$^{21,4}_{21,4}$ 1,971, l. in Ä., PAe., A., unl. in W. Ähnelt im Geruch u. manchen anderen Eigg. dem $Pb(C_2H_5)_4$, ist aber chem. reaktiver. Es ist beständig gegen trockenen O, wird aber durch W. leicht wie folgt zers.: $Tl(C_2H_5)_3 + H_2O = (C_2H_5)_2Tl \cdot OH + C_2H_6$. Da die Fll. nicht mischbar sind, wird geschüttelt. In A. verläuft die Zers. noch schneller. — Geringe Mengen $Tl(C_2H_5)_3$ wurden auch durch Schütteln von Tl-Na-Legierung (enthaltend 7—15% Na) mit C_2H_5Cl erhalten. — Vor der Darst. des $Tl(C_2H_5)_3$ wurde die Umsetzung von $(C_2H_5)_2TlCl$ mit Na-Triphenylmethyl untersucht. Die Rk. wurde in demselben App. in Ä. ausgeführt. Das nicht ganz rein erhaltene *Thalliumdiäthyl-[triphenylmethyl]* war ein gelber Sirup, l. in Ä., PAe., unl. in W., von letzterem langsam wie folgt zers.: $(C_2H_5)_2Tl \cdot C(C_6H_5)_3 + H_2O = (C_2H_5)_2Tl \cdot OH + HC(C_6H_5)_3$. An feuchter Luft bildeten sich auf dem Sirup Krystalle von Diäthylthalliumcarbonat. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2998—3002. Juli 1930. Emeryville [Calif.], Shell Devel. Comp.) Lindenbaum.

Alfred Hoffman, *Wirkung von Phosphorwasserstoff auf Formaldehyd*. II. (I. vgl. C. **1922**. I. 1273.) Die Umwandlung des l. c. beschriebenen *Tetra-[oxymethyl]-phosphoniumchlorids* (I) durch Alkalien vollzieht sich in 2 Stufen:

$$(HO \cdot CH_2)_4PCl\ (I) \xrightarrow{+H_2O} CH_2O + H_2 + HCl + (HO \cdot CH_2)_3PO\ (II) \xrightarrow{+H_2O}$$
$$CH_2O + H_2 + (HO \cdot CH_2)_2PO_2H\ (III).$$

Die 1. Stufe, Bldg. von *Tri-[oxymethyl]-phosphinoxyd* (II), tritt mit Lauge bei nicht über 80°, besser durch Kochen mit $CaCO_3$ oder $BaCO_3$ ein, die 2. Stufe, Bldg. von *Di-[oxymethyl]-phosphinsäure* (III), mit sd. Lauge. II ist sirupös, bildet aber ein krystallisiertes *Tribenzoat*. — I wird durch PCl_5 in *Tetra-[chlormethyl]-phosphoniumchlorid*, $(Cl \cdot CH_2)_4PCl$ (IV), u. dieses durch Alkalien, selbst $NaHCO_3$, in *Tri-[chlormethyl]-phosphin* (V) übergeführt: $(Cl \cdot CH_2)_4PCl + H_2O = CH_2O + 2\,HCl + (Cl \cdot CH_2)_3P$ (V). $(Cl \cdot CH_2)_4P \cdot OH$ ist demnach eine schwache Base. Auch V hat nur schwach bas. Eigg., denn seine Lsgg. in starken Säuren werden beim Verdampfen völlig hydrolysiert. V ist luftbeständig, wird aber durch HNO_3 zum *Oxyd*, $(Cl \cdot CH_2)_3PO$, oxydiert, welches mit Na-Benzoat bei 200° das Tribenzoat von II liefert.

Versuche. *Tribenzoat des Tri-[oxymethyl]-phosphinoxyds*, $C_{24}H_{21}O_7P$ (nach II), aus CH_3OH, F. 110°. Gab nur bei nasser Oxydation mit CrO_3 richtige C-Werte. — *Di-[oxymethyl]-phosphinsaures Barium*, $C_4H_{12}O_8P_2Ba$ (nach III). I mit wss. Barytlsg.

bis zur beendeten H-Entw. gekocht, nacheinander mit H_2SO_4, Ag_2CO_3, H_2S gefällt, verdampft, um etwa gebildete $H \cdot CO_2H$ zu vertreiben, mit W. u. $BaCO_3$ gekocht u. eingeengt. Krystalle, zl. in W., unl. in A. — *Tetra-[chlormethyl]-phosphoniumchlorid*, $C_4H_8Cl_5P$ (IV). Durch 4-std. Kochen von I mit PCl_5 in CCl_4. Krystalle aus Essigester-CH_3OH, F. 192—193°, ll. in W., CH_3OH, A. In wss. Lsg. Hydrolyse zu $(Cl \cdot CH_2)_4P \cdot OH$, in NaOH langsam Abspaltung des gesamten Cl. — *Tri-[chlormethyl]-phosphin*, $C_3H_6Cl_3P$ (V). Aus IV in wss. $NaHCO_3$-Lsg., mit CS_2 ausschütteln. Bewegliche, betäubend riechende Fl., Kp.$_7$ 100°, D.^{20} 1,414, wl. in W. — *Oxyd*, $C_3H_6OCl_3P + {}^1/_2\ H_2O$. V mit HNO_3 (D. 1,2) 1 Stde. gekocht u. verdampft. Krystalle, F. 88—89°, ll. in W., A. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2995—98. Juli 1930. Kew Gardens [N. Y.].) Lindenbaum.

M. Krajčinović, *Über die Produkte der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Butyrylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur.* Während Acetylchlorid u. Propionylchlorid mit $ClSO_3H$ Sulfoessigsäure bzw. Sulfopropionsäure u. Pyronderivv. liefern (Krajčinović, C. **1926**. II. 2433. **1929**. I. 1941), gibt Butyrylchlorid mit 1 Mol. $ClSO_3H$ bei gewöhnlicher Temp. unter Entw. von HCl u. CO *Butyron* (*Oxim*, F. 192°) u. höhersd. Prodd., in denen offenbar Kondensationsprodd. des Butyrons vorliegen. α-Sulfobuttersäure konnte nicht isoliert werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 2276—78. 17/9. 1930. Zagreb [Jugoslavien], Univ.) Ostertag.

K. Kino, *Über die Polymerisierung der Methylester der hoch ungesättigten Fettsäuren.* III. *Untersuchungen über die polymerisierten Produkte.* (II. vgl. C. **1930**. II. 227.) Im Anschluß an frühere Unterss. wurden die Methylester höherer ungesätt. Fettsäuren, die aus Sardinenöl gewonnen wurden, im H-Strom auf dem Sandbad bei verschiedenen Tempp. u. verschiedener Erhitzungsdauer polymerisiert, u. nach einer gewissen Zeitdauer polymerisierte Proben entnommen, die mit 90—100%ig. A., 99%ig. CH_3OH bzw. Aceton in einen l. u. unl. Teil getrennt wurden. Die einzelnen Fraktionen wurden dann auf ihre Ausbeute, Jodzahl u. Mol.-Gew. untersucht. Die Ergebnisse ließen vermuten, daß beim Erhitzen der Methylester von Säuren mit 4 oder 5 Doppelbindungen in inakt. Gasstrom unabhängig von der Erhitzungstemp. eine selektive Bldg. eines Esters mit einem Tetrakohlenstoffring stattfand. Die Bldg. eines Dimeren aus zwei ursprünglichen Estern war unwahrscheinlich. Bei dem Ester der Säure mit 3 Doppelbindungen lag vermutlich auch die Bldg. des Esters mit einem Tetrakohlenstoffring vor; die Bldg. eines Dimeren aus zwei ursprünglichen Estern war im Gegensatz zu obigem Fall wahrscheinlich, fand jedoch nicht in der Weise statt, daß ein Dimeres aus zwei Estern mit einem Tetrakohlenstoffring gebildet wurde. Bei Estern mit vielen Doppelbindungen schien die Bldg. eines Esters mit einem Tetrakohlenstoffring leichter vor sich zu gehen als bei den weniger ungesätt. Verbb. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **33**. 305—10 B. Aug. 1930. Kyoto, Univ.) Poetsch.

K. Kino, *Über die Polymerisierung der Methylester der hoch ungesättigten Fettsäuren.* IV. *Versuch über die Isolierung des Esters mit einem Tetrakohlenstoffring, der durch Intrabindung der Doppelbindung in einem Molekül gebildet ist.* (III. vgl. vorst. Ref.) Durch 1-std. bzw. 20 Min. langes Erhitzen einer Fraktion von Methylestern ungesätt. Fettsäuren, die bei 207—220° unter 4 mm Druck siedete, im H-Strom auf 285—300° ließen sich polymerisierte Methylester erhalten, die durch Vakuumdest. von intermolekular gebildeten Polymeren abgetrennt u. in 2 Fraktionen zerlegt wurden. Die erste Fraktion vom Kp.$_4$ 190—195° zeigte die Zus. eines Monocarbonsäuremethylesters, $C_{20}H_{31}O_2 \cdot CH_3$ $\overline{|_2}$, mit der JZ. 158,9 (ber. 159,51) u. der VZ. 177,9 (ber. 176,3), für die zweite Fraktion vom Kp.$_3$ 210—215° ergab sich bei der JZ. 223,4 (ber. 221,2) u. der VZ. 163 (ber. 162,97) die Formel $C_{22}H_{33}O_2 \cdot CH_3$ $\overline{|_3}$. Wurden die Fraktionen in Eg. in Ggw. von Pd-Schwarz hydriert, u. zwar die erste mit der halben der theoret. Menge, die zweite mit der beinahe theoret. Quantität Wasserstoff, ließen sich aus den hydrierten Prodd. feste Säuren in glänzenden Krystallschuppen abtrennen. Die erste Fraktion lieferte dabei eine Säure vom F. 70—70,5°, mit der Neutralisationszahl 181,5 (ber. 182,1) u. dem Mol.-Gew. 319 (ber. 308,3), die auf die theoret. Werte der gesätt. Säure mit einem Tetrakohlenstoffring, $C_{20}H_{36}O_2$ $\overline{|_2}$, stimmten. Aus der zweiten Fraktion wurde eine Säure $C_{22}H_{40}O_2$ $\overline{|_3}$ vom F. 78—78,2° erhalten mit der Neutralisationszahl 164,6 (ber. 166,8) u. dem Mol.-Gew. 334 (ber. 336,3). Die Schmelzpunkte der ersten bzw. zweiten Säure liegen 6—7° niedriger als die der Arachin- bzw. Behensäure. Ob die erhaltenen Säuren wirklich einheitlich u. die vom Vf. angenommenen Monocarbonsäuren mit einem Tetrakohlenstoffring sind, bildet den Gegenstand weiterer Unterss. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **33**. 311—12 B. Aug. 1930. Kyoto, Univ.) Poetsch.

G. Rankoff, *Über die Umwandlung der Erucasäure in Brassidinsäure mittels Schwefels.* (Vgl. C. **1930**. I. 35.) Nach M. C. u. A. SAYTZEFF (1894) wird *Erucasäure* durch 24-std. Erhitzen mit gesätt. SO_2-Lsg. im Rohr auf 200° in *Brassidinsäure* verwandelt. Im Rk.-Gemisch wurden SO_2, H_2SO_4 u. S festgestellt. Die Brassidinsäure hatte F. 65—66°, u. auch für die mittels HNO_2 hergestellte Säure fanden jene Autoren F. 66—68° statt 60—61° nach anderen Autoren (z. B. HOLDE u. ZADEK, C. **1923**. III. 1452). Auf Grund der früheren Erfahrungen (l. c.) lag die Annahme nahe, daß die SAYTZEFFsche Säure nicht rein gewesen ist, was die Verss. auch bestätigt haben. Diese wurden ebenso ausgeführt wie mit der Ölsäure (l. c.). — 1. Erucasäure mit W. u. 0,75% S 3 Stdn. auf 180° erhitzt. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus A. zeigte die Brassidinsäure F. 58,5—59,5° u. enthielt Spuren S. Daher in h. A. mit 0,5-n. NaOH neutralisiert. Das sofort auskrystallisierte Na-Salz lieferte ebenfalls keine reine Säure, aber das aus der eingeengten Mutterlauge erhaltene Salz lieferte eine S-freie Säure, seidige Krystalle aus A., F. 61,5° (korr.), n_D^{100} = 1,4347. Dieselben Konstanten zeigte ein nach HOLDE u. ZADEK dargestelltes Präparat. — Mit 2% S wurde nach öfterem Krystallisieren aus A. eine S-haltige Säure von F. 66—67°, nach Reinigung über das Na-Salz sogar 69—70°, isoliert, glanzloses Krystallpulver. — 2. Erucasäure mit gesätt. $NaHSO_3$-Lsg. 3 Stdn. auf 150° erhitzt. Verlauf ebenso wie bei den Verss. mit W. u. 0,75% S. Dagegen bei 180° Verlauf wie bei den Verss. mit W. u. 2% S. — Bei allen Verss. bildeten sich ferner H_2S u. ein schwarzes Prod. Es entsteht also neben Brassidinsäure eine höher schm. S-haltige Säure in geringer Menge. Das isomerisierende Agens ist hier wie l. c. nicht H_2SO_3, sondern S. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 2139—42. 17/9. 1930. Sofia, Univ.) LINDENBAUM.

Richard Kuhn und **Max Hoffer**, *Über konjugierte Doppelbindungen.* XIII. *Synthese ungesättigter farbiger Fettsäuren.* (XII. vgl. C. **1930**. II. 743.) Nach früheren Ausführungen (X. Mitt.) war unter den noch unbekannten Vinylenhomologen der Croton- u. Sorbinsäure das Übergreifen der Absorptionsbanden auf den sichtbaren Spektrumteil zwischen der *Octatriensäure* (III) u. der *Dekatetraensäure* (IV) zu erwarten. Die Synthese dieser Säuren hat die Erwartungen bestätigt. III ist noch weiß, aber in dicker Schicht schwach citronengelb; IV ist intensiv gelb. Die Salze sind, entsprechend früheren Erfahrungen (X. Mitt.), rein weiß. — Zur Synthese der Säuren wurde Crotonaldehyd mit Acetaldehyd kondensiert u. als Hauptprodd. *Hexadienal* (*Sorbinaldehyd*) (I) u. *Octatrienal* (II) erhalten. Als sehr geeignete Kondensationsmittel haben sich sek.

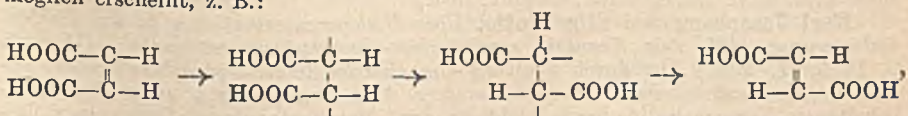
I $CH_3\cdot[CH:CH]_2\cdot CHO$ II $CH_3\cdot[CH:CH]_3\cdot CHO$
III $CH_3\cdot[CH:CH]_3\cdot CO_2H$ IV $CH_3\cdot[CH:CH]_4\cdot CO_2H$

Amine, z. B. Piperidin, erwiesen; es lassen sich so in kurzer Zeit große Mengen von rohem I u. rohem II herstellen, welche zur weiteren Verwendung geeignet sind. Ein besonderer Vers. hat gezeigt, daß sich II aus I u. Acetaldehyd, nicht etwa aus 2 Moll. Crotonaldehyd bildet. Besonders charakterist. sind die Azine dieser Aldehyde, von II auch das Hydrazon. — I u. II wurden sodann mit Malonsäure u. Pyridin zu III u. IV kondensiert, deren Konst. durch Hydrierung zu den gesätt. Säuren bewiesen wurde. III u. IV entfärben sodaalkal. $KMnO_4$ sofort u. werden durch CrO_3 zu $CH_3\cdot CO_2H$ u. CO_2 abgebaut. Sie entfärben Br in Eg., verbrauchen aber viel weniger, als der Zahl der Doppelbindungen entspricht, u. liefern keine einheitlichen Prodd. Durch ihre FF. u. die der Methylester u. Amide stellen sie sich als Homologe der Croton- u. Sorbinsäure dar, u. es ist anzunehmen, daß sich alle Doppelbindungen in trans-Stellung befinden. — III u. IV, sowie die Azine von I u. II geben charakterist. Farbrkk.

Versuche. 140 g Crotonaldehyd, 172 g Acetaldehyd u. 3 g Piperidin ca. 2 Stdn. stehen lassen, darauf mit eingetauchtem Thermometer unter Rückfluß (Kühler mit $CaCl_2$-Lsg. von —10 bis —15°) ca. 8 Stdn. auf W.-Bad erhitzen, wobei der Kp. auf 75—80° steigt, zwischendurch noch 1 g Piperidin zugeben. Nach Erkalten untere wss. Schicht ablassen, obere Schicht mit etwas Ä. verd., über Na_2SO_4 trocknen, Ä. im Vakuum verdampfen, unter 12 mm mit WIDMER-Spirale fraktionieren. Folgende Fraktionen erhalten: bis 65° (ca. 30 g); 65—73° (25—30 g); 73—97° (ca. 30 g); 97—115° (12—20 g); ca. 100 g Harz als Rückstand. — Fraktion 65—73° ist rohes *Hexadienal* (I). Gelbliches, nicht unangenehm riechendes Öl, leichter als W., darin fast unl., n_D^{25} = 1,524, unter CO_2 im Eisschrank haltbar, an der Luft bei Raumtemp. bald dunkelbraun. Reduziert FEHLINGsche u. ammoniakal. Ag-Lsg., färbt Fuchsin-SO_2 violett. — *Azin*, $C_{12}H_{16}N_2$. Mit N_2H_4-Hydrat in A. unter Kühlung. Schwefelgelbe, lange Nadeln aus A., F. 173,2—173,5° (korr., teilweise Zers.). Lsg. in konz. H_2SO_4 u. $H\cdot CO_2H$ citronengelb, in $AsCl_3$ chromgelb, grünlich tingierend; mit $SbCl_3$ in Chlf. citronengelb. — *Semi-*

carbazon, $C_7H_{11}ON_3$, perlmutterglänzende Blättchen aus verd. A., F. 206° (vgl. Baumgarten u. Glatzel, C. **1927**. I. 263). — *Octatrien-(2,4,6)-säure-(1)*, $C_8H_{10}O_2$ (III). Je 36 g rohes I, Malonsäure u. Pyridin unter Rückfluß so mäßig erhitzen, daß die CO_2-Entw. nach ca. 2 Stdn. beendet ist, kurz kochen, nach Stehen über Nacht unter Kühlung ansäuern, Nd. mit W. u. etwas eiskaltem Ä. waschen. Nadeln aus verd. A., dann Ä., F. 189—189,5° (korr., teilweise Zers.), ll. in CH_3OH, A., Eg., Aceton, zl. in Ä., kaum in Bzl., PAe., W. Lsg. in konz. H_2SO_4 citronengelb, in $H \cdot CO_2H$ farblos, in $AsCl_3$ hellbraun; mit $SbCl_3$ in Chlf. nach Erhitzen braunorange. *Na-Salz*, $C_8H_9O_2Na$, perlmutterglänzende Blättchen aus W. Andere Salze meist gallertig. — *Methylester*, $C_9H_{12}O_2$. III mit $SOCl_2$ in das Chlorid (gelbes Öl) überführen, dieses mit CH_3OH kurz kochen, mit W. fällen, Nd. mit w. PAe. ausziehen. Blättchen aus verd. CH_3OH, F. 75,2—75,6° (korr.). Polymerisiert sich langsam zu gelber, gummiartiger M. — *Amid*, $C_8H_{11}ON$. Aus dem Chlorid mit konz. NH_4OH. Nadeln aus verd. A., F. 196,7—197,7° (korr., Zers.). — Hydrierung von III in wss. Sodalsg. mit PtO_2 ergab glatt *Caprylsäure*. *Amid*, aus W. u. verd. A., F. 100—101,5° (korr.). — Obige Fraktion 73—97° ist ein Gemisch von Aldehyden, aus dem durch Fraktionierung weitere Mengen I u. etwas II erhältlich sind. — Fraktion 97 bis 115° ist rohes *Octatrienal* (II). Gelbes, stechend riechendes Öl, an der Luft schnell tiefbraun, unter CO_2 bei —10° u. Zusatz von etwas Hydrochinon haltbar. Reduziert Fehlingsche u. ammoniakal. Ag-Lsg. Färbt Schiffsches Reagens gelb, dann blaugrün. Bei —10° Abscheidung langer, gelblicher Nadeln, aus PAe., F. 52—53°, ll. außer in W. Polymerisiert sich bei Raumtemp. zu chromgelber, amorpher M., Zers. ca. 110°, unl. außer in Pyridin. — *Azin*, $C_{16}H_{20}N_2$, orangefarbige Kryställchen aus Butyl- oder Amylalkohol, Zers. 220—225° (korr.). Lsg. in konz. H_2SO_4 blaustichig rot, in $H \cdot CO_2H$ orange, in $AsCl_3$ blutrot, ebenso mit $SbCl_3$ in Chlf. — *Hydrazon*, $C_8H_{12}N_2$. Mit der gleichen Menge N_2H_4-Hydrat in A. Citronengelbe Nadeln aus A., bei 153—154° (korr.) sinternd, bei 180° verharzt. H_2SO_4-Lsg. citronengelb. — *Semicarbazon*, schwefelgelbe, seidige Blättchen aus A., Zers. gegen 250°, nicht rein erhalten. — *Oxim*, $C_8H_{11}ON$, hellgelb, F. 186—187° (korr., Zers.). H_2SO_4-Lsg. gelb. — *Dekatetraen-(2,4,6,8)-säure-(1)*, $C_{10}H_{12}O_2$ (IV). Aus II wie oben. Braunstichig gelbe, stark glänzende Nadeln u. Blättchen aus Eg., F. 210—211° (korr. nach Berl), bei langsamem Erhitzen ab ca. 200° verkohlend, wl. in Ä., unl. in W., PAe. Lsg. in konz. H_2SO_4 bräunlich orange, in $H \cdot CO_2H$ weinrot, in $AsCl_3$ smaragdgrün; mit $SbCl_3$ in Chlf. nach Erhitzen weinrot. *Na-Salz*, $C_{10}H_{11}O_2Na$, Blättchen aus W. — *Methylester*, $C_{11}H_{14}O_2$, gelbe Blättchen aus CH_3OH, F. 135—136° (korr.). — *Amid*, $C_{10}H_{13}ON$, gelbe Nadeln aus verd. A., Zers. gegen 200°. — Hydrierung von IV wie oben ergab *Caprinsäure*. *Amid*, F. 94—94,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 2164—74. 17/9. 1930. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. medizin. Forsch.) Lb.

Panchanan Neogi und **Sunil Kumar Mitra**, *Untersuchungen über Ineinanderverwandlung geometrischer Isomerer. Bemerkung über die Theorien der Ineinanderverwandlung geometrischer Isomerer.* Unter allen Erklärungsverss. der Umlagerung cis-trans-Isomerer scheint den Vff. am plausibelsten die Annahme einer Zwischenstufe, in welcher infolge Aufhebung der Doppelbindung freie Drehung möglich ist. Es muß allerdings aus Modellgründen angenommen werden, daß außer dieser Drehung noch Wanderung eines Liganden stattfindet, was im Fall des Wasserstoffs ja leicht möglich erscheint, z. B.:



was aber auch in anderen Fällen eintreten soll. Vf. benennt die geometr. Isomerie Rotamerie, den Vorgang der Umlagerung Rotaversion. Die Wrkg. von Katalysatoren bei der Umlagerung (Hitze, Licht etc.) besteht in einer Aktivierung der Moleküle der labilen Form. (Chem. News **141**. 130—33. 29/8. 1930. Kalkutta, Indien.) Bergmann.

Emil Abderhalden und **Jolan Heumann**, *Studien über das physikalisch-chemische Verhalten von aus Glykokoll aufgebauten Polypeptiden.* Es wurde untersucht, unter welchen Umständen sich bei Polypeptiden Eigg. der Kolloide zeigen. Die Unters. wurde mit dem *Di-* bis *Dekapeptid des Glykokolls* ausgeführt. Mit der Länge der Glycinkette nimmt deren Schwerlöslichkeit in W. zu. Das Heptapeptid war in W. in einer äußerst feinen Suspension vorhanden, es war aber noch möglich, die Suspension abzufiltrieren. Octa-, Nona- u. Dekapeptid bildeten mit W. beständige Hydrosole, deren Teilchen durch Filtrierpapier hindurchgingen. Bei der Dialyse durch Pergament-

membran gingen nur sehr geringe Substanzmengen hindurch. Die ultramkr. Unters. der kolloiden Lsgg. des Octa-, Nona- u. Dekapeptids erbrachte den Beweis für die Assoziationstendenz der Glycinketten; die Teilchen waren als Submikronen vorhanden. Die Teilchengröße eines Octaglycylglycinhydrosols wurde zu 146 $\mu\mu$ berechnet. Die ultramkr. Sichtbarkeit der Teilchen des Hydrosols ermöglichte auch eine direkte Beobachtung der Bewegung der Teilchen im elektr. Feld. Mittels einer einfachen Versuchsanordnung ließ sich die Wanderungsrichtung der Polypeptidteilchen im elektr. Feld ultramkr. beobachten. Die Teilchen zeigen kathod. Wanderung, die Polypeptidteilchen sind somit als positiv geladen anzusehen. Für die positive Ladung der Polypeptidteilchen spricht auch die schwach saure Rk. des Hydrosols (p_H = 6,6). Die Befunde zeigen, daß Verbb. mit relativ kleinen Mol.-Geww. — 474, 531 u. 588 — unter Bedingungen im kolloiden Zustand auftreten können, unter denen andere Bausteine enthaltende Polypeptide diesen noch nicht aufweisen. — Unter Anwendung von *Resorcin* als Lösungsm. wurden bei Polypeptiden, die in der Nähe des F. des Resorcins unl. waren, u. bei 120—130° erst nach $^1/_2$ Stde. in Lsg. gingen, wegen Anhydridbldg. u. Aufspaltung bei der *Mol.-Gew.-Best.* zu niedrige Werte erhalten (vgl. Herzog, C. **1924**. II. 50). Bei Polypeptiden, die in Resorcin ll. waren, wurden dagegen gute Werte bei den Mol.-Gew.-Beststs. erhalten; war jedoch die Löslichkeit gering, dann erfolgte mit der Dauer des Erwärmens mit Resorcin weitgehende Veränderung des Substrats. So ergab das swl. *d,l-Norvalylglycyl-d,l-norvalin* ein zu kleines Mol.-Gew., während beim ll. *Glycyl-d,l-norvalyl-d,l-norvalin* richtige Werte erhalten wurden. Aber auch bei zll. Polypeptiden wurden teilweise zu geringe Mol.-Gew.-Werte erhalten. Für *Seidenfibroin* wurde unter Anwendung von Resorcin ein Mol.-Gew. von 811,4 ermittelt. Nach den Verss. kommt kryoskop. Mol.-Gew.-Beststs. unter Anwendung von Resorcin selbst dann, wenn Oxydationsvorgänge (N-Strom) ausgeschaltet werden, keine Bedeutung zu, wenn es sich um Substrate handelt, die leicht veränderbar sind, u. deren Löslichkeit in Resorcin gering ist. — Die Mol.-Gew.-Beststs. wurden an folgenden Verbb. ausgeführt: *d,l-Alanyl-d,l-alanin, d,l-Norvalyl-d,l-alanin, Glycyl-d,l-norvalin, d,l-Norvalylglycyl-d,l-norvalin, Glycyl-d,l-norvalyl-d,l-norvalin, d-Alanyl-l-leucyl-d-valin, d,l-Alanyl-d,l-alanyl-d,l-valin.* — Gemeinsam mit **Hans Brockmann** wurden kryoskop. Mol.-Gew.-Beststs. an Polypeptiden unter Anwendung von *Benzoesäure* ausgeführt. Zunächst wurde die Löslichkeit der Polypeptide in Benzoesäure bei 130—135° ermittelt (als l. werden solche Substrate bezeichnet, die sich sofort lösten, als schwer l. solche, die nach längerem Erhitzen unter Bräunung in Lsg. gehen). In Benzoesäure waren l.: *d,l-Leucyl-d,l-aminoheptylsäure* (Mol.-Gew. 240; ber. 260,21); *d,l-Norleucyl-d,l-leucylglycin, d,l-Leucyl-d,l-isoserin, d,l-Leucyl-d,l-serin, l-Leucylglycyl-d-alanin, Glycyl-l-tyrosin, d,l-Leucyl-d,l-norleucin* (Mol.-Gew. 230,234; ber. 244,20); *d-Alanyl-l-leucylglycyl-d-alanin, Glycyl-d-alanyl-l-leucylglycyl-d-alanin.* In Benzoesäure waren schwer l.: *Glycyl-, Diglycyl-* u. *Triglycylglycin, d,l-Leucylglycin, Glycyl-d,l-alanin, d,l-Aminobutyrylglycin, Glycyl-d,l-leucylglycin.*

Mit *Nonaglycylglycin* wurden Anaphylaxieverss. durchgeführt. Die Lsg. in LiBr-Lsg. wirkte giftig (intraperitoneal, Meerschweinchen). Bei der Reininjektion zeigten sich keine Erscheinungen des anaphylakt. Schocks. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 1945 bis 1950. 17/9. 1930. Halle, Univ., Physiol. Inst.) Schönfeld.

Karl Josephson und **Stig Proffe**, *Über Umlagerungsreaktionen in der Kohlenhydratgruppe.* III. *Zur Kenntnis synthetischer Hexosephosphorsäureester.* (II. vgl. C. **1929**. II. 2661.) Der durch Spaltung von *Diacetonglucose-3-phosphorsäureester* erhaltene *Monoacetonglucose-3-phosphorsäureester* wird von Alkalien unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen nicht in den Monoacetonglucose-6-phosphorsäureester umgelagert. Bei weiterer Hydrolyse entsteht der *Glucose-3-phosphorsäureester*, der sich in opt. Beziehung von dem Hexosephosphorsäureester von Robison unterscheidet u. sich auch gegenüber Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. anders verhält, als dies bereits von Raymond u. Levene (C. **1929**. II. 3124) festgestellt worden ist. — Ferner stellen Vff. den *Tri-(diacetonglucose-3)-phosphorsäureester* u. daraus den *Tri-(monoacetonglucose-3)-phosphorsäureester* dar. Im Gegensatz zur Monoacetonglucose-3-phosphorsäure ist letztgenannte Substanz sowohl gegen sehr verd. Säuren, als auch gegen Alkalien sehr empfindlich, wie durch opt. Messungen nachgewiesen wird. — *Ba-Salz der Diacetonglucose-3-phosphorsäure*, $C_{12}H_{19}O_9PBa$, aus Aceton mit Ä. u. PAe. weiße Flocken, $[\alpha]^{20}_{Hg\ gelb}$ = —5,2°. *Ba-Salz der Glucose-3-phosphorsäure*, $C_6H_{11}O_9PBa$, gereinigt durch Umfällen aus W. mit A. $[\alpha]^{20}_{Hg\ gelb}$ = +27,4° (W.; c = 2,193). Für die freie Säure $[\alpha]^{20}_{Hg\ gelb}$ = +38,8°. Salze der Monoacetonglucose-3-phosphorsäure

wurden nicht isoliert. — *Tri-(diacetonglucose-3)-phosphorsäureester*, $C_{36}H_{57}O_{19}P$, aus Diacetonglucose u. $POCl_3$ in Pyridin, aus A. mit W. amorphe Flocken, $[\alpha]^{20}_{Hg\ gelb}$ = —75,7°. — *Tri-(monoacetonglucose-3)-phosphorsäureester*, $C_{27}H_{45}O_{19}P$, aus Essigester mit PAc. amorphes Pulver, $[\alpha]^{20}_{Hg\ gelb}$ = —21,9° (W.; c = 3,846). In Ggw. von NaOH nimmt die Drehung sofort bis nahe an den Nullpunkt ab. Auch bei p_H = 4,95 verschiebt sich die Drehung allmählich gegen Null. (LIEBIGs Ann. **481**. 91—106. 1/8. 1930. Stockholm, Univ.) OHLE.

J. Reilly und **P. P. Donovan**, *Untersuchung von Polysacchariden. I. Inulin und Inulan.* Der Inhalt deckt sich mit der Veröffentlichung von PRINGSHEIM, REILLY u. DONOVAN (C. **1930**. II. 2319). (Scient. Proceed. Roy. Dublin Soc. **19**. 409—14. April 1930. Cork, Univ.) OHLE.

J. Reilly und **Declan T. Mc Sweeney**, *Untersuchung von Polysacchariden. II. Bemerkung zur Reinigung von Naturprodukten.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben einen Elektrodialysator, den sie zur Reinigung organ. Kolloide, insbesondere *Mannan, Inulin* u. *Glykogen* mit Erfolg benutzt haben. Membran besteht aus Pergament, Elektroden aus Pt. Spannung 230 Volt. Völlige Entaschung wird in 6—12 Stdn. erreicht. (Scient. Proceed. Roy. Dublin Soc. **19**. 451—53. April 1930. Cork, Univ.) OHLE.

C. Trogus, **H. Halberschadt** und **K. Hess**, *Über das Verhalten von Kathodenstrahlen gegenüber Cellulosepräparaten.* Vorl. Mitt. (Vgl. C. **1930**. II. 1526.) G. P. THOMSON erhielt bereits früher (C. **1928**. I. 2051) bei Durchstrahlung von Celluloidfilmen mit Kathodenstrahlen DEBYE-SCHERRER-Interferenzen, die jedoch event. vom Campher herrührten. Vff. durchstrahlen nun mit Hilfe einer ähnlichen Anordnung aschefreies Papier ⊥ zur Oberfläche, jedoch ohne Erfolg. Wird dagegen in das Papier ein feines Loch gebohrt, so zeigt das Photogramm hinter diesem ein Punktdiagramm (3 Abbildungen), ähnlich einem von KIKUSHI (C. **1928**. II. 2528) an Glimmereinkrystallen erhaltenen, dessen Schärfe mit sinkender Spannung nachließ. Bei tangierender Bestrahlung von Acetylcellulose u. natürlichen Seidenfäden wurden ebenfalls (jedoch andersartige) Diagramme erhalten. Ausführlicher Bericht folgt. (Naturwiss. **40**. 846—47. 3/10. 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie, u. Hamburg, Lab. d. H. C. F. MÜLLER-A.-G.) KLAGES.

L. F. Audrieth und **A. W. Browne**, *Azidokohlenstoffdisulfid. IV. Darstellung und Eigenschaften des neuen Zwischenhalogenoids Cyanazidodithiocarbonat.* (Mit mkr. Unterss. von **C. W. Mason**.) (III. vgl. C. **1928**. I. 325.) *Cyanazidodithiocarbonat* (I) bildet sich durch Vereinigung entweder von negativen Cyan- u. positiven Azidodithiocarbonatradikalen oder von positiven Cyan- u. negativen Azidodithiocarbonatradikalen:

$$Hg(CN)_2 + 2\,(S{\cdot}CS{\cdot}N_3)_2 = Hg(S{\cdot}CS{\cdot}N_3)_2 + 2\,CN{\cdot}S{\cdot}CS{\cdot}N_3\ (I)$$

oder

$$CN{\cdot}Br + NaS{\cdot}CS{\cdot}N_3 = NaBr + CN{\cdot}S{\cdot}CS{\cdot}N_3\ (I).$$

Das 2. Verf. ist vorzuziehen. Wss. Lsg. von 3 g Na-Azidodithiocarbonat unter Eiskühlung mit äth. Lsg. von 2,4 g Bromcyan versetzen, einige Min. schütteln, Nd. absaugen, mit k. W. waschen, über P_2O_5 trocknen. Ausbeute ca. 85%. I besitzt wahrscheinlich die Konst. N : C·S·CS·N : N. Weiß, krystallin., beständiger als Azidokohlenstoffdisulfid, unempfindlich gegen Stoß, sehr schwach nach Cyan u. Cyaniden riechend, in der Flamme kaum hörbar mit violettem Blitz verpuffend. Größere Mengen explodieren, im Reagensglas erhitzt, bei 65—70° unter Entw. eines schweren, dunkelorangen Dampfes u. eines Geruches nach Thiocyan u. Cyanthiocyanat. Im THIELEschen App. ab 60° gelblich, F. 80,5—81° (Zers.). — I zers. sich bei Raumtemp. allmählich unter N-Entw. u. Bldg. von S, *polymerem Thiocyan* u. *Cyanthiocyanat*:

$$CN{\cdot}S{\cdot}CS{\cdot}N_3 \begin{cases} N_2 + S + CN{\cdot}S{\cdot}CN \longrightarrow (CN{\cdot}S{\cdot}CN)_x \\ N_2 + 2\,S{\cdot}CN \longrightarrow (S{\cdot}CN)_x \end{cases}$$

Die Zers.-Geschwindigkeit wurde nitrometr. bei 22,7 u. 40° bestimmt. Bei 22,7° war die Zers. nach 1100, bei 40° schon nach 80 Stdn. beendet. Die Rk. ist autokatalyt. u. daher der Zers. des Azidokohlenstoffdisulfids ähnlich (Kurven im Original). — Rein weißes I ist bei Raumtemp. nach 18 Stdn. gelblich, nach 48 Stdn. gelb bis orangegelb. Es krystallisiert aus Xylol oder Bzl. in anscheinend orthorhomb. Prismen u. Rhomben, stark doppelbrechend. Weitere krystallograph. Eigg. im Original. Löslichkeit bei 0° (g in 100 ccm Lsg.): Aceton 24,69, Essigester 13,19, CH_3OH 6,27, Chlf. 3,17, A. 2,61, Ä. 1,11, CS_2 0,29, CCl_4 0,22, W. 0,15. Alle organ. Solvenzien beschleunigen die Zers. von I u. sind daher für die Reinigung ungeeignet. Z. B. in Chlf. oder Bzl. bei Raumtemp. in 12 Stdn. völlige Zers. unter Bldg. eines orangegelben Nd., bei 50° sofort Gasentw. u. Abscheidung desselben Prod. — I ist ll. in wss. Laugen mit hellgrünlichgelber Farbe. Neutralisiert man sofort bei 0° mit verd. Säure, so fällt ein Teil unver-

ändert aus; die Lsg. enthält Cyanid-, Thiocyanat-, Sulfat- u. Azidodithiocarbonationen. Nach kurzer Zeit haben sich unter N- u. CO_2-Entw. Sulfid-, Sulfit-, Thiosulfat- u. NH_4-Ionen gebildet. Die Hydrolyse dürfte wie folgt verlaufen:

$$CN \cdot S \cdot CS \cdot N_3 + 2KOH < \begin{matrix} KS \cdot CS \cdot N_3 + KOCN + H_2O \\ KCN + KO \cdot S \cdot CS \cdot N_3 + H_2O \end{matrix}.$$

$KO \cdot S \cdot CS \cdot N_3$ zers. sich dann weiter (vgl. I. Mitt.). W. allein zers. I langsamer unter Bldg. der den K-Salzen entsprechenden freien Säuren; allmählich fällt ein Nd. von *Dithiocyansäure* u. S aus. — NH_3-Gas, über trockenes I geleitet, bewirkt explosive Zers. In äth. Lsg. fällt ein Nd. aus, hauptsächlich aus *NH_4-Azidodithiocarbonat* bestehend; aus dem Ä.-Rückstand läßt sich *Cyanamid* isolieren. Die Ammonolyse verläuft offenbar so: $CN \cdot S \cdot CS \cdot N_3 + 2\,NH_3 = NH_4S \cdot CS \cdot N_3 + NH_2 \cdot CN$. — I löst sich in konz. H_2SO_4, HCl oder HNO_3 unter Gasentw., in H_2SO_4 fast explosiv. Die HCl-Lsg. scheidet allmählich S aus u. macht J aus KJ frei. Verd. Säuren wirken ebenso, aber langsamer. In Eg. fällt schließlich ein orangegelbes Prod. aus. — I reduziert langsam $KMnO_4$; reagiert nicht mit $KBrO_3$; wird durch alkal. H_2O_2 oxydiert unter Bldg. von SO_4''; löst sich in $SnCl_2$-Lsg. hellgelb unter Gasentw.; reagiert mit konz. N_2H_4-Lsg. heftig unter Bldg. von H_2S u. Thiocyan. Ferner löst sich I in wss. K-Azidodithiocarbonatlsg., wahrscheinlich unter Bldg. eines *Polyhalogenoids*:

$$KS \cdot CS \cdot N_3 + CN \cdot S \cdot CS \cdot N_3 = KCN(S \cdot CS \cdot N_3)_2.$$

Dieses zers. sich weiter in KCN u. $(S \cdot CS \cdot N_3)_2$. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2799—2805. Juli 1930.) LINDENBAUM.

G. B. L. Smith, Paul Warttman und **A. W. Browne**, *Azidodithiokohlensäure. VI. Kupfer-, Silber-, Gold-, Zink-, Cadmium-, Quecksilber-, Thallium-, Blei- und Wismutsalze.* (Mit mkr. Unterss. von **C. W. Mason.**) (V. vgl. C. **1930**. II. 233.) Trotz der bekannten Explosivität der Schwermetallsalze der *Azidodithiokohlensäure* (vgl. SOMMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **48** [1915]. 1833) haben Vff. eine Anzahl derselben dargestellt; einige konnten allerdings nur qualitativ untersucht werden. Die Darst. erfolgte durch Umsetzung der betreffenden Metallionen mit der wss. Lsg. der frisch bereiteten Säure (vgl. I. Mitt.). Alle Salze sind zwar prakt. unl. in W., aber die äußerst geringe Konz. der Azidodithiocarbonationen im Filtrat der wss. Suspension eines dieser Salze genügt doch, um die Rk. zwischen J u. KN_3 zu katalysieren (vgl. C. **1923**. I: 902). In organ. Solvenzien sind die Salze unl. oder wl. Alle Salze sind gegen Stoß empfindlich, das Zn-, Bi- u. wasserfreie Cd-Salz derartig, daß sie sogar unter W. explodieren können. Vielleicht sind diese Salze, passend stabilisiert, als Detonatoren verwendbar. Bei den Salzen der 1. u. 2. Gruppe des period. Systems variiert die Stoßempfindlichkeit umgekehrt, die Brisanz der Explosion direkt mit dem At.-Gew., während die Verhältnisse in der Reihe Hg bis Bi umgekehrt liegen. — *Cu-Salz*, Gemisch von Cupro- u. Cuprisalz, dunkelgelb, ll. in konz. H_2SO_4, zl. in konz. HNO_3, wl. in konz. HCl u. NaOH. — *Ag-Salz*, $AgS \cdot CS \cdot N_3$, weiße Nadelrosetten aus Pyridin, etwas lichtempfindlich, ll. in konz. H_2SO_4, wl. in HNO_3, HCl u. NaOH. — *Au-Salz* wurde nur im Gemisch mit Azidokohlenstoffdisulfid erhalten. — *Zn-Salz*, reguläre Oktaeder, wegen Explosivität nicht isolierbar. — *Cd-Salz*, $Cd(S \cdot CS \cdot N_3)_2$, $2\,H_2O$, mkr. prismat. Nadeln, mit konz. H_2SO_4 detonierend, zl. in konz. HNO_3 u. HCl. Zers. sich langsam quantitativ zu $Cd(SCN)_2 + 2\,N_2 + 2\,S + 2\,H_2O$. — *Mercurosalz*, $HgS \cdot CS \cdot N_3$, erst dunkelbraun, dann weiß, mit konz. H_2SO_4 detonierend, zl. in konz. HNO_3, wl. in konz. HCl, zl. in NaOH. — *Mercurisalz*, $Hg(S \cdot CS \cdot N_3)_2$, mit konz. H_2SO_4 detonierend, wl. in konz. HNO_3 u. HCl, unl. in NaOH. Zers. sich freiwillig zu $Hg(SCN)_2$. — *Tl-Salz*, $TlS \cdot CS \cdot N_3$, hellgelb, krystallin., u. Mk. dendrit. u. skelettartige Formen, mit konz. H_2SO_4 detonierend, zl. in konz. HNO_3 u. HCl, wl. in NaOH. — *Pb-Salz*, $Pb(S \cdot CS \cdot N_3)_2$, hellgrünlichgelb, krystallin., u. Mk. Nadelrosetten oder Prismen, ll. in konz. H_2SO_4, HNO_3 u. HCl, wl. in NaOH. — *Bi-Salz*, hellgelb bis orangerot. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2806—10. Juli 1930. Ithaca [New York], Cornell Univ.) LINDENBAUM.

W. W. Nekrassow und **N. N. Melnikow**, *Gemischte Ester halogensubstituierter Alkohole.* (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **62**. 631—42. 1930. — C. **1930**. II. 547.) TAUBE.

Paul M. Dean und **Gerard Berchet**, *Einwirkung von Natrium auf einige organische Halogenide in flüssigem Ammoniak.* Diese Unters. wurde ausgeführt, um zu erfahren, in welchem Umfange die WURTZ-FITTIG-Synthese eintritt. Über die Einw. von Na in fl. NH_3 auf C_6H_5Cl u. $(C_6H_5)_3CCl$ vgl. WHITE (C. **1923**. III. 50) u. KRAUS u. KAWAMURA (C. **1924**. I. 2778). *Benzoylchlorid* reagiert mit fl. NH_3 unter fast quantitativer Bldg. von *Benzamid* (bequemes Darst.-Verf.). — In ca. 250 ccm fl. NH_3, befindlich in

einer unversilberten Dewar-Flasche, wurde abwechselnd Halogenid u. Na eingetragen, bis die blaue Färbung nicht mehr verschwand, bei langsamer Rk. unter Rühren. Dann ausgegossen, NH_3 verdampfen gelassen, mit Ä. u. W. aufgearbeitet. Wss. Lsg. meist nicht untersucht.

Versuche. *Benzylchlorid.* Mit 1 Atom Na. 300 g lieferten: 25 g *Toluol*; 108 g *Dibenzyl*; 9,5 g *KW-stoff*, aus Chlf.-A., F. 183—184°; 37 g Fl. von Kp.$_{10}$ 200 bis 240°; 13 g viscoses Öl von Kp.$_{10}$ 240—270°; 9 g Rückstand. Alle Prodd. N- u. Cl-frei. — *1-Phenyl-2-bromäthan.* Schneller Verbrauch von 1,9 Na. 66 g lieferten: 14,5 g *Äthylbenzol*; 0,5 g *Styrol*; 7 g hochsd. *KW-stoffe*; kein 1,4-Diphenylbutan. — *1-Phenyl-3-brompropan.* Verbrauch von 1,15 Na. 50 g lieferten: 8,5 g *Propylbenzol*; 5,9 g *Phenylpropylamin*; 3 g hochsd. *KW-stoffe*; 7 g N-haltigen Rückstand; kein Diphenylhexan. — *1-Phenyl-4-brombutan.* Verbrauch von 1,5 Na. 9,3 g lieferten: 2,5 g *Butylbenzol*; 0,05 g *ungesätt. KW-stoffe*; 1,04 g *Phenylbutylamin*; 1,6 g *KW-stoffe* u. *Amine.* — *Benzalchlorid.* Mit 2 Na. 60 g lieferten: 2,5 g *Dibenzyl*; 15 g *Benzylamin*; 14 g hochsd. *Amine* u. Rückstand. — *Benzotrichlorid.* Verbrauch von ca. 3 Na. Erhalten viel teerige Prodd., 5% *Dibenzyl.* — *Diphenylchlormethan.* Rk. unter Zusatz von Ä. ausgeführt. Verbrauch von 1,6 Na. 24 g lieferten: 13 g *symm. Tetraphenyläthan*; 5,5 g *Diphenylmethan.* — *Diphenyldichlormethan.* Auch unter Ä.-Zusatz. Mit 2 Na. 31,5 g lieferten 19,8 g *Tetraphenyläthylen* (90%). — *o-Xylylenbromid.* Verbrauch von 2 Na. 25 g lieferten: 3,1 g *o-Xylol*; 5,8 g N-haltigen Rückstand. — *β-Bromphenyläthyläther.* Mit 2 Na. 21 g lieferten: 2,9 g *1,4-Diphenoxybutan*; 7 g *Phenol.* — *γ-Bromphenylpropyläther.* Verbrauch von 1,82 Na. 52 g lieferten: 14,8 g *Phenoxypropan*; 6 g *Phenol*; 4,4 g *1,6-Diphenoxyhexan.* — *α-Chloracetophenon.* Verbrauch von 2,2 Na. 30 g lieferten: 13,5 g Öl, daraus 4 g *Acetophenon*; 0,4 g Prod. von F. 73—74°; teerige Prodd. — *β-Chlorpropiophenon.* Verbrauch von 1,53 Na. Erhalten ein N- u. Cl-freies viscoses, sehr hochsd. Öl. — Folgende Rkk. scheinen sich abzuspielen: $R\cdot CH_2X + 2Na \longrightarrow R\cdot CH_2Na + NaX$. — $R\cdot CH_2Na + R\cdot CH_2X \longrightarrow R\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot R + NaX$. — $R\cdot CH_2Na + NH_3 \longrightarrow R\cdot CH_3 + NaNH_2$. — $R\cdot CH_2X + NaNH_2 \longrightarrow R\cdot CH_2\cdot NH_2 + NaX$. — $2C_6H_5O\cdot CH_2\cdot CH_2Br + 2Na \longrightarrow [C_6H_5O\cdot CH_2\cdot CH_2—]_2 + 2NaBr$. — $C_6H_5O\cdot CH_2\cdot CH_2Br + 2Na \longrightarrow NaBr + C_6H_5\cdot ONa + C_2H_4$. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2823—26. Juli 1930. Boulder [Colorado], Univ.) Lindenbaum.

Peter Fireman, *Substitution von einem Atom Stickstoff für drei Atome Chlor in organischen Verbindungen.* I. *Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Benzotrichlorid.* (Vgl. Journ. Amer. chem. Soc. **26** [1904]. 741.) Diese beiden Substanzen reagieren bei hoher Temp. wie folgt miteinander: $C_6H_5\cdot CCl_3 + NH_4Cl = C_6H_5\cdot CN + 4HCl$. Aber die Rk. verläuft glatt nur mit mindestens 60% Überschuß an $C_6H_5\cdot CCl_3$. Alles NH_4Cl wird dann verbraucht. 2,14 g NH_4Cl u. 12,52 g $C_6H_5\cdot CCl_3$ wurden im Rohr 4—6 Stdn. auf 210—220° erhitzt, dabei das Rohr zwischendurch mehrmals entlastet. 11 solcher Rohre lieferten 77 g einer dicken, halbfesten Fl., aus der durch Dest. 50,3 g in 4 Fraktionen isoliert wurden: bis 182°, 189°, 197°, 215°. Hauptbestandteil derselben war *Benzonitril.* Weitere Dest. des Rückstandes ergab ca. 4 g von 235—260°, hauptsächlich *Benzoesäure* u. etwas *Kyaphenin* (F. 242,5°). Sodann unter 15—7 mm ca. 6 g von 265—335°. Daraus durch Auskochen mit A. noch Kyaphenin, aus der Lsg. ein KW-stoff von F. 269—270°, anscheinend unreines *Tetraphenylmethan*, vielleicht wie folgt entstanden: $3C_6H_5\cdot CN + C_6H_5\cdot CCl_3 = (C_6H_5)_4C + 3CNCl$. — Es hat sich gezeigt, daß die Rk. autokatalyt. ist. Wenn man dasselbe Rohr sukzessive erhitzt u. öffnet, so findet man, daß in gleichen Zeiträumen steigende HCl-Mengen frei gemacht werden. Beim Öffnen des Rohres entweicht nur ein Teil des gebildeten HCl, der Rest erst im Verlauf mehrerer Tage. Vf. ist der Ansicht, daß die katalyt. Wrkg. des Benzonitrils auf seiner Fähigkeit beruht, mit HCl unter Druck eine schwache Verb. zu bilden, welche sich unter at-Druck langsam zers. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2951—54. Juli 1930. Trenton [N. Y.], Magnetic Pigment Co.) Lindenbaum.

P. P. Schorygin und **A. M. Ssokolowa**, *Die Nitrierung des Toluols in der Seitenkette.* Als optimale Bedingung für die Herst. von *Phenylnitromethan* durch Nitrierung von Toluol wurde folgende Vorschrift ausgearbeitet: 150 ccm (130 g) Toluol werden mit 120 ccm HNO_3 (1,50) u. 480 ccm Eg. im Ölbad $3^1/_2$ Stdn. auf 110° erhitzt. Die Rk.-M. wird in W. gegossen, ausgeäthert, der Ä. mit Sodalsg. gewaschen (Benzoesäure), verjagt u. der Rückstand mit W.-Dampf dest. Das übergehende Öl wird mit 20% NaOH ausgezogen u. hieraus mit Salzsäure das Phenylnitromethan isoliert. Kp.$_{35}$ 140—142°. Die Ausbeuten sind wie folgt: 18,5 g Phenylnitromethan, 35,6 g Benzoesäure, 32 g Nitrotoluole u. 42 g unverändertes Toluol. Verss. in Acetanhydrid sowie unter Be-

strahlung mit gewöhnlichem u. ultraviolettem Licht sowie Zugabe von Quecksilbersalzen wirkten nicht in günstigem Sinne auf die Rk. Verss. einer Seitenkettennitrierung des Äthylbenzols bei 105—110° in Eg. gaben ca. 23% der Theorie an *Phenylnitroäthan.* (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **62.** 673—81. 1930.) Taube.

Wilfred John Hickinbottom und **Allan Coley Waine**, *Die Umlagerung der Alkylaniline.* II. *Der Verlauf der Umlagerung bei Gegenwart von Metallsalzen.* (1. vgl. C. **1927.** I. 1950.) Für die Umlagerung von Alkylanilinen in Aminoalkylbenzole stehen zwei Reaktionsfolgen zur Diskussion:

$$\text{a)}\ 2C_6H_5\cdot NHR + CoCl_2 + H_2O \longrightarrow 2C_6H_5\cdot NHR,HCl + CoO \longrightarrow 2R\cdot C_6H_4\cdot NH_2,HCl + CoO$$

$$\text{b)}\ C_6H_5\cdot NH\cdot Alk. \longrightarrow C_6H_5\cdot NH_2 + C_nH_{2n} \longrightarrow Alk.\cdot C_6H_4\cdot NH_2$$

Unter Annahme von b) müßten Alkylgruppen wie n-Butyl, Isobutyl u. n-Propyl zum mindesten eine partielle innere Isomerisation erleiden, d. h. es müßten nennenswerte Mengen sek. Butyl-, tert. Butyl- u. Isopropylaminobenzole entstehen. Dieses ist jedoch bei experimenteller Nachprüfung nicht der Fall, die Alkylgruppen behalten ihre ursprüngliche Konfiguration. Auch Verss., das hypothet., flüchtige Zwischenprod. nach b) durch Stickstoff aus dem Rk.-Gemisch zu entfernen, führten nicht zum Ziel. Schema b) wird somit von den Vff. als unwahrscheinlich abgelehnt. Nach a) werden die Hydrohalogenide der Alkylaniline als Resultat einer Einw. von Feuchtigkeit auf das Metallhalogenid gebildet. Da nun die Hydrohalogenide der Alkylaniline über ihren F. erhitzt, in Anilin u. Alkylhalogenid bzw. Olefin dissoziieren, wurde versucht, durch Einleiten von Stickstoff die Umlagerung zu verzögern oder gänzlich zu verhindern, jedoch ebenfalls ohne Erfolg. Auch ein analoger Umlagerungsvers. von Äthylacetanilid bei gleichzeitigem Durchleiten von N_2 gab als Hauptprod. p-Äthylacetanilid u. nicht das entacylierte Äthylanilin.

Versuche. *p-Amino-n-propylbenzol, Acetylverb.*, F. 96—96,5°; *Benzoylverb.*, F. 116—117°; *p-Toluolsulfonylverb.*, aus A. F. 113—114°; *p-n-Propyldiphenylthiocarbamid*, $C_{16}H_{18}N_2S$, aus A. F. 127—128°; *Zinkchlorid* aus A. Nadeln u. *Cobaltobromid* aus Essigester blaue Krystalle. (Journ. chem. Soc., London **1930.** 1558—65. Juli.) Taube.

Wilfred John Hickinbottom und **Graham Holmes Preston**, *Die Umlagerung der Alkylaniline.* III. *Die Bildung von p-Aminoisobutylbenzol und von p-Amino-tert.-butylbenzol aus Isobutylanilin.* (II. vgl. vorst. Ref.) Isobutylanilinhydrobromid oder -hydrochlorid geben im geschlossenen Rohr auf 220—300° bzw. 280—290° erhitzt *p-Amino-tert.-butylbenzol*, während Erhitzen des Hydrobromides mit Kobalt- oder Zinkbromid Anilin neben einem neutralen Öl liefert. Wird hingegen trockenes Isobutylanilin mit trockenem Zink- oder Kobaltbromid erhitzt, so entsteht in 95%ig. Ausbeute ein vom p-Amino-tert.-butylbenzol verschiedenes primäres Amin, wahrscheinlich *p-Aminoisobutylbenzol.* Die in der Literatur über die Verb. vorhandenen Angaben (Studer, Liebigs Ann. **211** [1882]. 236 u. Lloyd, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20** [1887]. 1254) beziehen sich offensichtlich nicht auf die Isoverb., sondern auf p-Amino-tert.-butylbenzol. Aus den Verss. folgt, daß die Umlagerung bei Ggw. von Metallhalogeniden nicht über das Hydrohalogenid der Base als Zwischenstufe verläuft, vielmehr als echte Isomerisation aufzufassen ist.

Versuche. *p-Amino-tert.-butylbenzol*, $Kp._{762}$ 228—230° (unkorr.); *p-Toluolsulfonylderiv.*, $C_{17}H_{21}O_2NS$, aus A. F. 179—180°; *p-tert.-Butyldiphenylthiocarbamid*, $C_{17}H_{20}N_2S$, aus A. F. 156—157°; *p-Aminoisobutylbenzol*, $C_{10}H_{15}N$, $Kp._{762}$ 235—236° (unkorr.); *Hydrochlorid, Hydrobromid, p-Toluolsulfonylderiv.*, $C_{17}H_{21}O_2NS$, aus A. F. 136—137°; *p-Isobutyldiphenylthiocarbamid*, $C_{17}H_{20}N_2S$, aus A. F. 130—131°. (Journ. chem. Soc., London **1930.** 1566—71. Juli 1930. Birmingham, Univ.) Taube.

C. D. Barnes und **C. W. Porter**, *Die Umlagerung von Acetylchloraminobenzol.* (Vgl. C. **1930.** I. 3430.) Um den Rk.-Mechanismus der Umlagerung von *N-Acetyl-N-chloraminobenzol*, $C_6H_5\cdot N(Cl)\cdot CO\cdot CH_3$, in *o-* u. *p-Chloracetanilid* aufzuklären, wurde die Geschwindigkeit des Verschwindens des akt. Cl in Eg. unter Zusatz von NaCl u. Na-Acetat als Puffersubstanzen gemessen. Dabei stellten Vff. fest, daß die Rk. durch Zusatz von Acetanilid u. β-Acetnaphthalid beschleunigt u. in jedem Falle ein Maximum der Geschwindigkeit erreicht wurde, das bei den beiden Amiden jedoch nicht ident. war. So verursachte das β-Acetnaphthalid ein Verschwinden des Chloramin in einem Maße, das die Maximalgeschwindigkeit bei Zusatz von Acetanilid bei weitem übertraf. Vff. schließen daraus, das die Anilide durch das Acetylchloraminobenzol direkt chloriert werden, ohne daß dabei die Bldg. von freiem Cl notwendig ist. Bei Zugabe

von Chlor an Stelle des Acetanilids wurden zunächst die n. Umlagerungsprodd. ohne Steigerung der Geschwindigkeit gebildet, dann trat starke Rk. ein, bei der das Cl verbraucht wurde u. schließlich fiel die Geschwindigkeit auf das n. Maß bei der nicht katalysierten Rk. Vff. nehmen an, daß das freie Cl heftig auf Acetanilid u. auf o- u. p-Chloracetanilid einwirkte, aber sehr langsam oder überhaupt nicht auf ein N-chloriertes Anilid. Das freie Cl hat also keinen bemerkenswerten Einfluß, solange kein Acetanilid vorhanden ist oder ein Umlagerungsprod. des Acetylchloraminobenzols gebildet wird. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2973—76. Juli 1930. Berkeley, California, Univ.) Poetsch.

John J. Ritter und **Frank O. Ritter**, *Untersuchungen in der Diarylacylhydrazinreihe.* I. Vff. haben einige *Diarylhydrazine* vom Typus Ar·NH·NH·Ar′ mit Acetanhydrid acetyliert. Es bilden sich *Monoacetylderivv.*, u. zwar lieferten *Benzolhydrazo-p-toluol, p-Chlor-* u. *p-Bromhydrazobenzol* je 2 strukturisomere Verbb. in fast gleichen Mengen, *Benzolhydrazo-o-toluol* nur 1 Verb. Vom Acetyl-p-bromhydrazobenzol wurde noch eine 3. Form erhalten, welche sich freiwillig in eine der beiden anderen Formen umwandelt. Die Konst. dieser Verbb. wurde durch Erhitzen mit Phenylhydrazin ermittelt; es erfolgt reduktive Spaltung in Arylamin u. Acetarylamid. Es wurde auch versucht, diese Red. durch Messen des entwickelten N quantitativ zu verfolgen. In den meisten Fällen wurde weniger als die berechnete N-Menge entwickelt. Weiterer Zusatz von Phenylhydrazin bewirkte erneute N-Entw., u. das Gas enthielt auch NH_3. Das Phenylhydrazin hatte demnach teilweise Selbstoxydation u. -red. erlitten: $2C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 = C_6H_6 + N_2 + NH_3 + C_6H_5 \cdot NH_2$. Auch war die N-Entw. zeitweise stark erhöht. Als Ursache dieser Erscheinungen wurde gefunden, daß die Acetarylamide die Selbstzers. des Phenylhydrazins katalysieren. Wird letzteres mit Acetanilid auf 185° oder mit Acet-m-toluidid auf 150—160° erhitzt u. das Gas über W. aufgefangen, so resultiert die berechnete N-Menge, u. die Amide können unverändert zurückgewonnen werden.

Versuche. Durch Kondensation von Nitrosobenzol mit den betreffenden Aminen wurden die Azoverbb. dargestellt. *Benzolazo-p-toluol*, F. 71—72°. *Benzolazo-o-toluol*, Kp.$_4$ 156—158° (korr.). *p-Chlor-* u. *p-Bromazobenzol*, jedes F. 88°. — Red. der Azoverbb. durch Eintropfen von Eg. in die mit Zn-Staub versetzte sd. alkoh. Lsg. bis zur Entfärbung, h. filtrieren, in Eis kühlen, evtl. W. zugeben. *Benzolhydrazo-p-toluol*, F. 87—88°. *Benzolhydrazo-o-toluol*, F. 101—102°. *p-Chlor-* u. *p-Bromhydrazobenzol*, FF. 90—91 u. 115°. — Acetylierung: Hydrazoverb. in 3 Teilen Acetanhydrid lösen, nach Stehen über Nacht in ca. 5 Teile W. gießen. Trennung der Isomeren durch Krystallisieren aus A.; das eine Isomere krystalisiert aus, das andere aus der Mutterlauge durch Verdunsten. Das mit dem unsubstituierten Kern verbundene N-Atom wird mit N, das andere mit N′ bezeichnet. *N-* u. *N′-Acetylbenzolhydrazo-p-toluol*, $C_{15}H_{16}ON_2$, FF. 124 u. 140—141° (korr.). *N-Acetylbenzolhydrazo-o-toluol*, $C_{15}H_{16}ON_2$, F. 78°. *N-* u. *N′-Acetyl-p-chlorhydrazobenzol*, $C_{14}H_{13}ON_2Cl$, FF. 123—124 u. 111—112°. *N-* u. *N′-Acetyl-p-bromhydrazobenzol*, $C_{14}H_{13}ON_2Br$, ersteres Prismenrosetten aus A., F. 117—118°, letzteres Prismen aus Lg., F. 83°. — *Isomeres N-Acetyl-p-bromhydrazobenzol*, $C_{14}H_{13}ON_2Br$. Durch Krystallisieren aus 10% Bzl. enthaltendem A. u. Verdunsten der Mutterlauge von der zuerst ausgefallenen obigen Form. Würfel, F. 88—89°, nach 2—3 Monaten zu einem Pulver von F. 117—118° zerfallen. — Identifizierung der Acetylderivv. durch Erhitzen mit 1 Mol. Phenylhydrazin auf 180° bis zur beendeten Gasentw. (ca. 6 Stdn.), Lösen in Eg. u. Zusatz von W. Das Amid fällt aus, das Amin bleibt gel. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2815—19. Juli 1930. New York, Univ.) Lb.

M. Busch und **Richard Schmidt**, *Über den Reaktionsmechanismus der Formazylbildung.* II. (I. vgl. C. **1926**. II. 393.) In der I. Mitt. wurde gezeigt, daß die *Formazylbldg.* aus den Aldehydhydrazonen von primären Hydrazinen u. Diazoniumsalzen folgenden Verlauf nimmt:

$$\begin{array}{c} R \cdot NH \cdot N : CH \cdot R' \\ + R'' \cdot N : N \cdot OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R \cdot N \cdot N : CH \cdot R' \\ | \\ R'' \cdot N : N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R \cdot NH \cdot N : C \cdot R' \\ | \\ R'' \cdot N : N \end{array}$$

Nun soll sich nach Bamberger (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29** [1896]. 1387) freies p-Nitroisodiazobenzolhydroxyd mit *Benzaldehydmethylphenylhydrazon* zur Formazylverb. I verbinden, obwohl sehr langsam u. mit schlechter Ausbeute. Diese Rk. würde obiger Auffassung direkt widersprechen. Die Nachprüfung hat jedoch ergeben, daß die fragliche Verb. eine *Azoverb.* von der Konst. II ist. Denn sie spaltet beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 Benzaldehyd ab u. wird durch Red. mit Zn-Staub in Eg. in p-Phenylen-

I $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$
II $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$
III $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ IV $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : C(C_6H_5) \cdot NH_2$
V $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$

diamin u. ein primäres aromat. Amin, zweifellos III, gespalten. Dieses wurde zwar nicht rein isoliert, erwies sich aber als diazotier- u. kuppelbar u. spaltete, mit verd. H_2SO_4 gekocht, Benzaldehyd ab. I hätte dagegen das aliphat. Amin IV liefern müssen.— Ferner reagiert *Benzaldehydbenzylphenylhydrazon* mit $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot OH$ ganz analog dem Methylphenylhydrazon unter Bldg. der *Azoverb.* $C_{26}H_{21}O_2N_5$ (V), rote Nadeldrusen aus Lg. oder Eg., F. 199—200°; spaltet ebenfalls mit h. verd. H_2SO_4 Benzaldehyd ab. Dagegen liefert *Benzaldehyddibenzylhydrazon* mit $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot OH$ keine Azoverb., offenbar weil es keinen kupplungsfähigen Kern besitzt u. die Methin-gruppe der Aldehydhydrazone erfahrungsgemäß nicht kuppelt. Dieser Befund bestätigt wieder, daß sich die Formazylbldg. nach obigem Schema vollzieht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 1950—52. 17/9. 1930. Erlangen, Univ.) LINDENBAUM.

G. Rasuwajew und **A. Benediktow**, *Die Reduktion von Dihydrophenarsazinderivaten.* (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **62**. 549—54. 1930. — C. **1930**. I. 1940.) TAUBE.

John William Baker und **William George Moffitt**, *Die Natur des alternierenden Effekts in Kohlenstoffketten.* 33. Mitt. *Die Nitrierung einiger aromatischer Sulfonium- und Selenoniumsalze.* (32. vgl. C. **1930**. I. 3671.) Die Unters. der Nitrierung der Phenyl- u. Benzyldimethylsulfoniumsalze u. der Phenyl- u. Benzyldimethylselenoniumsalze ergab, daß bei den Phenylreihen fast ausschließlich Nitrierung in m-Stellung eintrat, woraus zu schließen ist, daß hierbei der o,p-orientierende Einfluß, der von S zu Se durch die Ggw. unverteilter Elektronenpaare in der äußeren Gruppe wirksam werden könnte, durch die positive Ladung des Atoms wettgemacht wird. Die in der entsprechenden Benzylreihe durch die zwischengeschobene CH_2-Gruppe verursachte zusätzliche Dämpfung macht es möglich, die Wrkg. der in Se extra vorhandenen Elektronengruppe zu erkennen, denn die Nitrierung von Benzyldimethylselenoniumpikrat [Kation $C_6H_5CH_2Se(CH_3)_2$] liefert mit 16% einen viel geringeren Prozentsatz des m-Isomeren als die Nitrierung der entsprechenden Sulfoniumverb. [Kation $C_6H_5CH_2S(CH_3)_2$] mit 52%. — Mit Hilfe dieser Angaben u. von Daten früherer Autoren ist es möglich, eine einigermaßen umfassende Übersicht der dirigierenden Wrkg. der Elemente eines Teiles des period. Systems zu geben (s. die Tabelle), wodurch man in der Lage ist, auch bei noch nicht untersuchten Fällen den Betrag der m-Nitrierung annähernd voraus zu berechnen.

zunehmende m-Nitrierung	N	100	O	100	F	—
	88	0	—	0	—	17,5
	P	100	S	100	Cl	—
	10,1	—	52	—	—	(?) 15
	As	98,2	Se	100	Br	—
	3,4	—	16	—	—	8
	Sb	86,3	Te	—	I	100
	—	—	—	—	—	—

zunehmende m-Nitrierung

A = Symbol des Elements

A	x
y	z

x = % m-Verb. im Nitrierungsprod. von $C_6H_5\text{-}\overset{\oplus}{A}$

y = % m-Verb. im Nitrierungsprod. von $C_6H_5 : CH_2\text{-}\overset{\oplus}{A}$.

z = % m-Verb. im Nitrierungsprod. von $C_6H_5 \cdot CH_2\text{-}\overset{\oplus}{A}$.
(n-Neutralform)

Es nimmt also übereinstimmend mit der Theorie das Verhältnis der *m-Substitution* ab mit zunehmender Ordnungszahl der Elemente in derselben Gruppe der Tabelle, u. es nimmt zu mit zunehmender Ordnungszahl in jeder Periode.

Versuche. *Phenylmethylsulfid*, durch Red. von Diphenyldisulfid mit Na_2S u. NaOH in sd. wss.-alkoh. Lsg. u. darauffolgende Methylierung des gebildeten Thiophenols mit Methylsulfat, Kp. 191—192°. — *Phenyldimethylsulfoniumpikrat*, $C_{14}H_{13}\cdot O_7N_3S$ (I), durch Behandeln von Phenylmethylsulfid mit Methylsulfat bei 100° ($2^1/_2$ Tage) u. Umsetzung des gebildeten Methylsulfats mit wss. Na-Pikratlsg., Krystalle aus Methylalkohol-Lg., F. 101—102°. — *m-Nitrophenyldimethylsulfoniumpikrat*, $C_{14}H_{12}\cdot O_9N_4S$, durch Hydrolyse von m-Nitrophenylxanthat mit sd. alkoh. NaOH ($^1/_2$ Stde.), Methylieren mit Methylsulfat (2—3 Stdn. Kochen) zum m-Nitrophenylmethylsulfid, Erhitzen desselben mit Methylsulfat auf 100° (2 Tage) u. Umsetzen des erhaltenen Methylsulfats mit Pikrat, Krystalle aus CH_3OH, F. 163°. Wurde auch durch Nitrierung von I erhalten. — *p-Nitrophenyldimethylsulfoniumpikrat*, $C_{14}H_{12}O_9N_4S$, aus p-Nitrophenylmethylsulfid, Krystalle aus Methylalkohol-Essigester, F. 137°. — *Phenylmethylselenid*, am besten durch Red. der nach Taboury (Bull. Soc. chim. France **29** [1903]. 761) erhaltenen Mischung von Diphenyldiselenid u. Selenophenol mit Na u. sd. A. zum Na-Deriv. des letzteren u. darauffolgende Methylierung mit Methylsulfat, F. 201°. — *Phenyldimethylselenoniumpikrat*, $C_{14}H_{13}O_7N_3Se$ (II), aus Phenylmethylselenid wie oben, Krystalle aus Essigester, F. 87—89°. Behandelt man das als Zwischenprod. gebildete Phenyldimethylselenoniummethylsulfat mit einem großen Überschuß gesätt. Na-Pikratlsg., so entsteht außer II eine Verb. vom F. 136—144°, nach der Analyse wahrscheinlich das Doppelpikrat, $C_{34}H_{28}O_{21}N_9Se_2Na = 2\{C_6H_5\cdot Se(CH_3)_2, C_6H_2(NO_2)_3\cdot O\}, C_6H_2(NO_2)_3\cdot ONa$. Krystallisation aus anderen Lösungsmm. als Essigester erniedrigt den F., aus der h. Lsg. in Nitrobenzol krystallisiert beim Abkühlen reines Na-Pikrat. — *p,p'-Dinitrodiphenylselenid*, $C_{12}H_8O_4N_2Se$, durch Zufügen von p-Chlornitrobenzol in h. A. zu einer 2—3 Stdn. gekochten Mischung von P_2Se_5 mit Se in wss. alkoh. NaOH (2 Stdn. Kochen), Krystalle aus Essigester, F. 170—171°. Daraus durch Red. mit Na_2S in alkal. Lsg. u. Methylierung *p-Nitrophenylmethylselenid*, $C_7H_7O_2NSe$, Krystalle aus CH_3OH, F. 54—56°, das auch aus p-Nitrophenylselenocyanat erhalten werden kann. — *p-Nitrophenyldimethylselenoniumpikrat*, $C_{14}H_{12}O_9N_4Se$, Krystalle aus 90%ig. A., F. 122—123°. — *m-Nitrophenylmethylselenid*, durch Erhitzen von m-Nitrophenylselenocyanat mit wss.-alkoh. NaOH u. Zufügen von Methylsulfat (3 Stdn. Kochen), $Kp._{13}$ 165°, F. 30—31°. — *m-Nitrophenyldimethylselenoniumpikrat*, aus m-Nitrophenylmethylselenid oder durch Nitrieren von II. Krystalle aus Essigester, F. 156°.

Benzyldimethylsulfoniumpikrat, $C_{15}H_{15}O_7N_3S$, aus dem aus Benzylbromid mit Dimethylsulfid erhaltenen Bromid, Krystalle aus A., F. 134°. — *o-Nitrobenzyldimethylsulfoniumpikrat*, $C_{15}H_{14}O_9N_4S$, aus 2-Nitrobenzyljodid, aus Methylalkohol-Essigester, F. 150—153°. — *m-Nitrobenzyldimethylsulfoniumpikrat*, Nadeln aus W., F. 167,5 bis 168,5°. — *p-Nitrobenzyldimethylsulfoniumpikrat*, aus verd. A., F. 148,5—149°. — *Benzyldimethylselenoniumpikrat*, $C_{15}H_{15}O_7N_3Se$, aus dem nach Jackson (Liebigs Ann. **179** [1875]. 5) aus Dibenzyldiselenid mit der 4—5-fachen Menge CH_3J (3 Tage auf dem Dampfbad) erhaltenen Trijodid über das entsprechende Hydroxyd oder besser durch Einw. von Benzylbromid auf Dimethylselenid, Nadeln aus A., F. 118°. — *o-Nitrobenzyldimethylselenoniumpikrat*, $C_{15}H_{14}O_9N_4Se$, aus o-Nitrobenzyljodid u. Dimethylselenid, aus CH_3OH, F. 145—148°. — *m-Nitrobenzyldimethylselenoniumpikrat*, aus dem aus m-Nitrobenzylbromid mit Dimethylselenid erhaltenen Bromid (vom F. 112°, Zers.), Krystalle aus verd. A., F. 132—134°. — *p-Nitrobenzyldimethylselenoniumpikrat*, F. 152°.

Zur Mononitrierung der Phenyldimethylsulfonium- u. -selenoniumpikrate wurden diese Salze zu einem Gemisch von 95%ig. H_2SO_4 u. HNO_3 ($d^{15}_4 = 1,53$) gegeben, 7 bis 8 Tage bei 60° gehalten u. dann 14 Tage bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen. Die Ausbeute an m-Mononitroprod. betrug beide Male 100%, denn es wurde keine Spur des o- oder p-Nitroisomeren gefunden, das reine m-Nitroderiv. wurde in 88% Ausbeute isoliert u. die kleine Menge der in der Mutterlauge verbliebenen m-Nitroverb. konnte aus der Löslichkeit bestimmt werden. — Die Nitrierungen der Benzyldimethylsulfonium- u. -selenoniumpikrate wurden durch Zugabe der gepulverten Salze zu HNO_3 ($d^{15}_4 = 1,53$) bei —15° durchgeführt. Das Verhältnis der Isomeren in der gemischten Mononitroverbb. wurde nach einer Bromierungsmethode oder durch Oxydation mit sd. 3%ig. $KMnO_4$-Lsg. u. Bromierung u. Red. der gemischten Nitro-

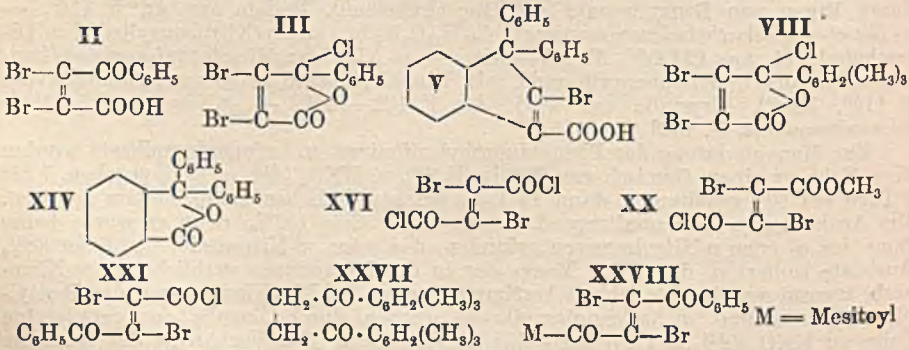
benzoesäuren ermittelt. Benzyldimethylsulfoniumpikrat lieferte im Mittel 52,1% u. Benzyldimethylselenoniumpikrat 15,7% an m-Mononitroderiv. (Journ. chem. Soc., London **1930**. 1722—33. Aug. Leeds, Univ.) BEHRLE.

Chapas, *Über die Form der Löslichkeitskurve von Benzoesäure in Toluol.* Trägt man den Logarithmus der Löslichkeit von Benzoesäure in Toluol gegen $1/T$ auf, so erhält man eine Gerade. Der früher von CHIPMAN (C. **1925**. I. 367) bestimmte Wert für $t = 0°$ fällt außerhalb dieser Geraden; Vf. erhielt jedoch — nach anfänglich fehlerhaften Werten, die denen von CHIPMAN nahe kamen — mit einer verbesserten Apparatur einen genau auf die Kurve fallenden Wert. (Compt. rend. Acad. Sciences **191**. 43—45. 7/7. 1930.) KLEMM.

A. R. Collett und **C. L. Lazzell**, *Löslichkeitsbeziehungen der isomeren Nitrobenzoesäuren.* Die Löslichkeitskurven der *o-*, *m-* u. *p-Nitrobenzoesäure* wurden aufgenommen, von ca. 25° bis zu den entsprechenden FF. in Lsgg. von *Aceton, Ä., Bzl., CCl_4* u. *Chlf.* Auch eine genaue Best. der Löslichkeit der m-Säure in W. bei 25° wurde ausgeführt. (Journ. physical Chem. **34**. 1838—47. Aug. 1930. Morgantown, West Virginia, Univ.) WRESCHNER.

R. H. Kienle und **A. G. Hovey**, *Die Reaktion zwischen mehrwertigen Alkoholen und mehrbasischen Säuren.* II. *Äthylenglykol-Phthalsäureanhydrid.* (I. vgl. C. **1929**. I. 1811.) Beim Erhitzen von 186 g *Äthylenglykol* mit 444 g *Phthalsäureanhydrid* bis 230° erhält man ein klares, sprödes Harz, Tropfpunkt 69°, SZ. 22,8, VZ. 582,8, woraus sich 96,5% Veresterung berechnet. Die Rk. ist im Verlauf der früher untersuchten zwischen Glycerin u. Phthalsäureanhydrid weitgehend ähnlich; ein Unterschied besteht nur in dem Fehlen der bei Glycerin gefundenen Gelatinierung. Da keine Gelatinierung erfolgt, ist es möglich, die Rk. prakt. zu Ende zu führen. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 3636—45. Sept. 1930. Schenectady [N. Y.], General Electric Co.) OG.

Robert E. Lutz, *Die Konfiguration ungesättigter Dibrom-1,4-diketone und Ketonsäuren. Synthese und Struktur von cis- und trans-β-Benzoyldibromacrylsäure und einiger ihrer Derivate. Untersuchungen über ungesättigte 1,4-Diketone.* V. (IV. vgl. C. **1929**. II. 3130.) Da bei jeder Darst. einer Verb. der cis- oder trans-Reihe ausschließlich eines der beiden möglichen Stereoisomeren gebildet u. in keinem Fall stereochem. Umlagerung beobachtet wurde, entspricht die Konfiguration der zwei stereoisomeren Benzoyldibromacrylsäuren u. ihrer Derivv. derjenigen der Ausgangsverbb., Dibrommalein- u. -fumarsäure, was dadurch bekräftigt wird, daß die Säurechloride der Reihen aus Dibrommaleinsäure dem Pseudotyp, diejenigen der Dibromfumarsäure dem n. angehören. — Die Konfiguration der ungesätt. Dibrom-1,4-diketone wird durch die Synthese der trans-Form aus Verbb. bekannter Konfiguration unter Bedingungen, die die Möglichkeit einer Umlagerung ausschließen, festgestellt. — Die stereochem. Stabilität der cis- u. trans-β-Benzoyldibromacrylsäuren war im Hinblick auf die nicht leichte Umlagerungsfähigkeit der Dibrommalein- u. -fumarsäuren zu erwarten. — Die hypothet. *cis-Benzoylacrylsäure* ist zweifellos sehr unbeständig u. lagert sich bei ihrer Bldg. in die trans-Form um; andererseits stärkt die Entfernung der beweglichen Gruppen durch Substitution der Äthylenwasserstoffe durch Br unzweifelhaft die stereochem. Stabilität so weit, daß cis- u. trans-Isomere leicht erhalten werden u. der Umlagerung selbst unter den kräftigen Bedingungen der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. widerstehen.

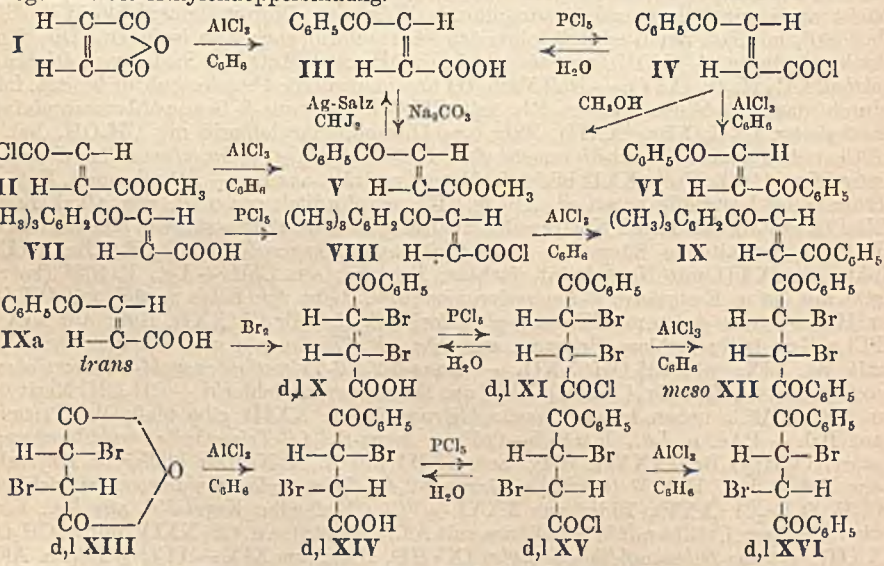


Versuche. *Dibrommaleinsäureanhydrid* (I), Bldg. aus der geschm. Dibrommaleinsäure + trockenem CO_2 bei 130—140°, oder aus der Säure mit $SOCl_2$ oder PCl_5.

— *Dibromfumarsäure* (XV), Bldg. aus Acetylendicarbonsäure + Br. Gibt mit PCl_5 das *Säurechlorid* (XVI). — *Dibromfumarsäuremonomethylestermonochlorid*, $C_5H_3O_3Br_2Cl$ (XX), Bldg. aus XVI mit 1 Äquivalent CH_3OH in CS_2 oder Bzl. neben kleinen Mengen Maleinsäureanhydrid (nach der Fraktionierung unter vermindertem Druck); das unveränderte Dichlorid wird fast vollständig durch die Hitze (80—120° bei 7 mm) umgelagert u. gibt bei der Hydrolyse *Dibrommaleinsäure*; Kp. von XX. $Kp._{3,5}$ 83—86°. — *Dibromfumarsäuredimethylester*, $C_6H_6O_4Br_2$, Bldg. aus XVI mit CH_3OH; farblose Nadeln, aus PAe., F. 41,5° (korr.); $Kp._5$ 113—114° (korr.); gibt mit Na-Äthylat Dibromfumarsäure. — *cis-β-Benzoyldibromacrylsäure*, $C_{10}H_6O_3Br_2$ (II), Bldg. aus I, $AlCl_3$ u. w. Bzl.; farblose Krystalle, aus CCl_4, F. 92° (korr.); krystallisiert aus Bzl. u. Äthylendibromid mit Krystallösungsm. — Bei längerem Erhitzen des Rk.-Gemisches entsteht V. — Bei der Red. von II mit Zn-Staub u. Essigsäure entsteht *β-Benzoylpropionsäure*, F. 114 bis 115°. — *cis-β-2,4,6-Trimethylbenzoyldibromacrylsäure*, $C_{13}H_{12}O_3Br_2$ (VII; im Original steht irrtümlich XXVI), Bldg. aus I u. Mesitylen in CS_2 mit $AlCl_3$; blaßgelbe, rhomb. Krystalle, aus Bzl., F. 157° (korr.). — *cis-β-Benzoyldibromacrylsäuremethylester*, $C_{11}H_8O_3Br_2$ (IV), Bldg. aus II mit CH_3OH u. trockenem HCl; $Kp._{3,5}$ 162—164°; farblose Krystalle, aus Äthylbromid + PAe., F. 71,5° (korr.). Gibt mit Na-Äthylat II. — *cis-β-ψ-Benzoyldibromacrylylchlorid*, $C_{10}H_5O_2Br_2Cl$ (III), Bldg. aus II mit PCl_5; farblose Krystalle, aus Chlf. + PAe., F. 82,5° (korr.). Wird sehr langsam hydrolysiert (feucht stehen lassen) unter Rückbldg. der Säure. — *cis-β-ψ-2,4,6-Trimethylbenzoyldibromacrylylchlorid*, $C_{13}H_{11}O_2Br_2Cl$ (VIII; im Original steht irrtümlich XXV), Bldg. aus VII + PCl_5; farblose Nadeln, aus Lg., F. 76° (korr.); wird durch h. W. hydrolysiert. — Das Säurechlorid VIII gibt mit Mesitylen, CS_2 u. $AlCl_3$ harzige Prodd., daneben geringe Mengen einer *Verb.* $C_{24}H_{22}BrO_3$, farblos, aus A., F. 240—242°. — *1,1-Diphenyl-2-brom-3-carboxyinden*, $C_{22}H_{15}O_2Br$ (V), Bldg. aus III + Bzl. + $AlCl_3$; farblose Prismen u. Mk., aus Bzl., F. 242—243° (Zers., korr.); gibt beim Erhitzen über den F. CO_2. Entsteht auch aus Dibrommaleinsäurechlorid, Bldg. aus Dibromfumarylchlorid + $AlCl_3$ bei 100°, mit Bzl. am Rückfluß, ohne das Säurechlorid vorher zu isolieren. Die Säure ist beständig in sd. NaOH-Lsg. Sie gibt in NaOH mit $KMnO_4$ bei Siedetemp. *Diphenylphthalid*, $C_{20}H_{14}O_2$ (XIV). — Daß Verb. III anscheinend die Pseudostruktur besitzt, folgt durch das Ausbleiben leichter Rk. mit CH_3OH. — *trans-β-Benzoyldibromacrylsäuremethylester*, $C_{11}H_8O_3Br_2$ (XXII), Bldg. aus Dibromfumarylchlorid mit CH_3OH, Bzl. u. $AlCl_3$ neben *trans-Dibenzoyldibromäthylen*, F. 203—206°, u. *Dibromfumarsäuredimethylester* ($Kp._3$ 110°). Verb. XXII bildet farblose Krystalle, aus Lg. + Äthylbromid, F. 80,5° (korr.). Ist beständig gegen sd. 20%ig. HCl, empfindlich gegen sd. wss. alkal. Lsgg.: Na_2CO_3 gibt dunkle Lsgg., NaOH unter Spaltung des Mol. Benzoesäure u. eine niedrig sd. Halogen enthaltende Säure. — *trans-β-Benzoyldibromacrylsäure*, $C_{10}H_6O_3Br_2$ (XIX), Bldg. aus XXII mit Na-Äthylat, farblose Prismen, aus Chlf. + Lg., F. 108° (korr.); gibt mit Zn u. Essigsäure *β-Benzoylpropionsäure*. Gibt den Ester zurück mit CH_3OH u. HCl. — *trans-β-Benzoyldibromacrylylchlorid*, $C_{10}H_5O_2Br_2Cl$ (XXI), Bldg. aus XIX + PCl_5; $Kp._7$ 164°; farblose Prismen, aus PAe., F. 37° (korr.); gibt bei der Hydrolyse mit W. XIX, mit CH_3OH XXII. — *trans-β-2,4,6-Trimethylbenzoyldibromacrylsäuremethylester*, $C_{14}H_{14}O_3Br_2$ (XXIII), Bldg. aus Dibromfumarylchlorid + CH_3OH, Mesitylen u. CS_2 + $AlCl_3$ neben *trans-Dimesitoyldibromäthylen*; XXIII gibt blaßgelbe Prismen, aus Bzl. + PAe. u. Lg., F. 115,5—116°. — *trans-β-2,4,6-Trimethylbenzoyldibromacrylsäure*, $C_{13}H_{12}O_3Br_2$ (XXVI), Bldg. aus XXIII mit k. A.-NaOH; blaßgelbe Krystalle, aus Bzl. + Lg., F. 139° (korr.). — *trans-β-2,4,6-Trimethylbenzoyldibromacrylylchlorid*, $C_{13}H_{11}O_2Br_2Cl$ (XXV), Bldg. aus XXVI + PCl_5; blaßgelbe Krystalle, aus Lg., F. 73 bis 73,5° (korr.). Gibt mit W. die Säure, mit $AlCl_3$, Mesitylen u. CS_2 XXIV, mit w. CH_3OH XXIII. — *trans-Dibenzoyldibromäthylen* (XVIII), Bldg. aus XIX + PCl_5 + Bzl. u. $AlCl_3$ oder aus Dibromfumarylchlorid + Bzl. u. $AlCl_3$ oder aus Dibenzoylacetylen in sd. Chlf. + Br. In diesem Fall wurde das cis-Isomere nur in geringer Ausbeute isoliert. — *cis-Dibenzoyldibromäthylen* gibt mit Bzl. u. $AlCl_3$ reines Ausgangsprod. vom F. 102—104° zurück, aber keine Spuren der trans-Verb.; 0,5 g geben in Bzl. + 1 g Dibromfumarylchlorid mit $AlCl_3$ 0,09 g trans-Dibenzoyldibromäthylen u. 0,4 g unveränderte cis-Verb. — *trans-Di-2,4,6-trimethylbenzoyldibromäthylen*, $C_{22}H_{22}O_2Br_2$ (XXIV), Bldg. aus Dibromfumarylchlorid + $AlCl_3$, Mesitylen u. CS_2; blaß gelbliche Krystalle, aus Bzl., F. 198,5°. Mit Bzl. anstatt CS_2 wird nur das entsprechende Dibenzoyldibromäthylen erhalten. — Verb. XXIV gibt mit Zn-Staub u. Essigsäure *Dimesitoyläthan* (XXVII), F. 135—136,5°. — *trans-1-Benzoyl-2-[2,4,6-trimethylbenzoyl]-dibromäthylen*, $C_{18}H_{16}O_2Br_2$ (XXVIII), Bldg. aus XIX + PCl_5, CS_2, Mesitylen u. $AlCl_3$; schwach gelbliche Krystalle,

aus CH_3OH, F. 102,5° (korr.); l. mit gelber Farbe in h. CH_3OH; bei Verwendung von Bzl. an Stelle von CS_2 entsteht trans-Dibenzoyldibromäthylen. — trans-Mesitoyldibromacrylylchlorid gibt mit Bzl., Mesitylen u. $AlCl_3$ *trans-Benzoylmesitoyldibromäthylen.* (Journ. Amer. chem. Soc. **52.** 3405—22. Aug. 1930.) BUSCH.

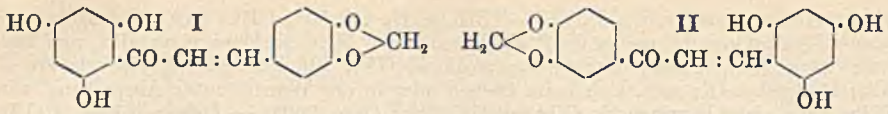
Robert E. Lutz, *Synthese und Konfiguration von ungesättigten 1,4-Diketonen und Ketonsäuren, und der stereochemische Mechanismus der Addition von Brom. Untersuchungen über ungesättigte 1,4-Diketone.* VI. (V. vgl. vorst. Ref.) Die Konfigurationen der Benzoyl- u. Mesitoylacrylsäuren (vgl. Schema I—VI u. VII—IX) erweisen sich als *trans* durch den n. Charakter ihrer Säurechloride, die dargestellt u. in die ungesätt. 1,4-Diketone nach FRIEDEL-CRAFTS umgewandelt werden. — Da Säure III, wie aus dem Schema ersichtlich, aus Malein- u. Fumarsäure zu erhalten ist, findet in einem Fall Umlagerung statt, u. zwar zweifellos bei der Synthese aus der labilen Maleinsäure, sobald der stabilisierende Einfluß der Ringstruktur des Anhydrids (I) im Laufe der Rk. verschwindet. — Weiter werden die Synthese von ungesätt. 1,4-Ketonsäureestern aus Fumarsäuremonomethylester u. die Synthese von symm. ungesätt. 1,4-Diketonen beschrieben. — Die Konfiguration der Dibromide von Benzoylacrylsäure wird durch die Synthese von X aus IXa, bzw. XIV aus XIII bestimmt. Der Mechanismus der Addition von Br an ungesätt. 1,4-Ketonsäuren kann aus den im Schema IXa—XVI dargestellten Verhältnissen abgeleitet werden. — Benzoylacrylsäure (IXa) addiert Br hauptsächlich unter Bldg. von X (trans-Addition). — Indessen kann bis jetzt kein Schluß gezogen werden: cis- u. trans-Dibenzoyläthylene erfahren trans-Addition von Br nur unter gewissen Bedingungen, u. geben gewöhnlich, wie im Falle der Benzoylacrylsäure Gemische stereoisomerer Dibromide. — Die n. Additionsart von Halogen an die Acetylenbindung ist, wenn die Bedingungen eine molekulare Orientierung während der Rk. zulassen, *cis*, u. im stereochem. Sinne entgegengesetzt der n. (*trans*-) Addition von Halogen an die Äthylendoppelbindung.



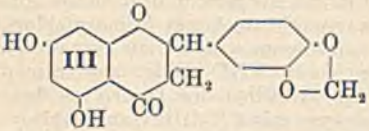
Versuche. *Fumarylchlorid,* Kp.$_{16}$ 59°. — *Fumarsäuremonomethylestermonochlorid,* $C_5H_5O_3Cl$, Bldg. aus CH_3OH in Bzl. + Fumarylchlorid; daneben entsteht der Dimethylester; farblose Nadeln, F. 16° (korr.); Kp.$_{14}$ 69,5° (korr.). — *Fumarsäuremonomethylester,* $C_5H_6O_4$, Bldg. aus dem Monomethylestermonochlorid + W.; weiße Krystalle, aus Bzl., F. 144,5° (korr.). — *trans-β-Benzoylacrylsäuremethylester* (V), Bldg. aus dem Monomethylestermonochlorid + $AlCl_3$ u. Bzl.; F. 29°; Kp.$_{17}$ 168°; oder aus Fumarylchlorid + CH_3OH in Bzl., + $AlCl_3$; Nebenprod.: *trans-Dibenzoyläthylen.* — *trans-β-2,4,6-Trimethylbenzoylacrylsäuremethylester,* $C_{11}H_{16}O_3$, Bldg. aus Methylalkohol in CS_2 + Mesitylen + Fumarylchlorid + $AlCl_3$; die rote Paste 10 Min. erhitzt, zers. mit Eis u. HCl; Nebenprod.: *trans-Dimesitoyläthylen, Dimethylfumarat;* blaßgelbe Tafeln, aus PAe., F. 53° (korr.); Kp.$_{18}$ 152—160°. — *β-2,4,6-Trimethylbenzoylchlor-*

propionsäuremethylester, $C_{14}H_{17}O_3Cl = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot COOCH_3$, Bldg. aus trans-β-Mesitoylacrylsäure in CH_3OH + trockenem HCl; farblose Krystalle, aus Lg., F. 78° (korr.). — *trans-β-Benzoylacrylylchlorid* (IV), Bldg. aus Benzoylacrylsäure + PCl_5; blaßgelbes Öl; zers. sich beim Stehen oder in der Wärme unter Abspaltung von HCl u. Bldg. einer harzigen M. Gibt mit CH_3OH V (Kp.$_5$ 150°). — *Dibenzoyläthylen* (VI), Bldg. aus IV + $POCl_3$ + Bzl. + $AlCl_3$; blaßgelbe Nadeln, F. 110°. — *cis-Dibenzoyläthylen* gibt mit Bzl. u. $AlCl_3$ eine rote M., die erhitzt u. mit Eis zers. u. dest. neben Ausgangsmaterial *trans-Dibenzoyläthylen* gab. Letzteres entsteht auch aus Fumarylchlorid bei 50°; keine Bldg. des cis-Isomeren. Bei Zusatz von diesem wird es zur trans-Verb. isomerisiert. — *trans-β-2,4,6-Trimethylbenzoylacrylylchlorid* (VIII), Bldg. aus trans-β-Mesitoylacrylsäure + PCl_5; unbeständiges, gelbes Öl. Gibt bei der Hydrolyse beim Schütteln mit W. Mesitoylacrylsäure, bei der Alkoholyse mit CH_3OH trans-Mesitoylacrylsäuremethylester, mit Mesitylen, CS_2 u. $AlCl_3$ *trans-Di-2,4,6-trimethylbenzoyläthylen*, gelbe Krystalle, aus CH_3OH; daneben entsteht ein orange gefärbtes, harziges Öl; mit Bzl. anstatt CS_2 entstehen außerdem farblose Nadeln, aus Na_2CO_3 + Säuren, F. 217°. — *n-β-Benzoyldibrompropionsäure* (X), Bldg. aus trans-Benzoylacrylsäure in Essigsäure + Br; aus Toluol, F. 148° (Zers.). — *iso-β-Benzoyldibrompropionsäure* (XIV), Bldg. aus Dibrombernsteinsäureanhydrid + $AlCl_3$ + Bzl. — trans-Benzoylacrylsäure gibt mit Br in sd. Chlf. die Verb. X vom F. 148°, in k. Chlf. dagegen ein Gemisch der zwei isomeren Benzoyldibrompropionsäuren. — *n-* u. *iso-β-Benzoyldibrompropionylchlorid* (XI u. XV) entsteht aus den Säuren + PCl_5. — *d,l-Dibenzoyldibromäthan* (XII), Bldg. aus dem rohen Säurechlorid aus iso-β-Benzoyldibrompropionsäure + PCl_5 mit Bzl. u. $AlCl_3$; daneben entstehen farblose Krystalle einer neuen Verb., F. 155—160°; l. in Na_2CO_3, fällt mit Säuren aus. — *meso-Dibenzoyldibromäthan* (XVI), Bldg. aus dem rohen Säurechlorid aus β-Benzoyldibrompropionsäure + PCl_5 mit Bzl. u. $AlCl_3$, F. 176° (Zers.). — Ein Gemisch von β-Benzoyldibrompropionsäure mit Na-Acetat, Na_2CO_3, Aceton u. CH_3OH gibt am Rückfluß fast reine *β-Benzoyl-β-bromacrylsäure* vom F. 106 bis 107°, u. eine neue isomere *β-Benzoylbromacrylsäure*, $C_{10}H_7O_3Br = C_6H_5COCH = CBrCOOH$ oder $C_6H_5COCBr = CHCOOH$; farblose Nadeln, F. 105° (korr.), aus Bzl. u. PAc. — Gibt mit Zn u. Essigsäure Benzoylpropionsäure. — Bei der Synthese von *trans-Dibenzoyläthylen* aus Fumarylchlorid wird die Ausbeute durch Ggw. von $POCl_3$ nicht beeinträchtigt, wenn $AlCl_3$ in großem Überschuß verwendet u. für vollständige Hydrolyse des $POCl_3$ nach der Zers. in Eis gesorgt wird, F. 108—108,5°. — Die Verwendung von CS_2 als Lösungsm. bei der Friedel-Craftsschen Rk. gibt oft schlechte Ausbeuten, die bei Bzl.-Verwendung bedeutend verbessert werden. — *Di-α-naphthoyläthan*, $C_{24}H_{18}O_2$, Bldg. aus Dinaphthoyläthylen mit Zn u. Essigsäure; farblose Blättchen, F. 130—131° (korr.). — *d,l-Di-4-methylbenzoyldibromäthan*, $C_{18}H_{16}O_2Br_2$, Bldg. aus trans-Ditoluyläthylen + Br in Essigsäure (dies u. die folgenden 2 Verbb. dargestellt von **Ernly Estes**); als Hauptprod. entsteht das meso-Dibromid vom F. 198°; das niedrigschm. d,l-Isomere bildet farblose Krystalle, aus A. u. Bzl., F. 138° (korr.). — *trans-Di-4-phenoxybenzoyläthylen*, $C_{28}H_{20}O_4$, Bldg. in CS_2; orange Krystalle, aus A.-Bzl., F. 170,5—171° (korr.). — *trans-Di-4-phenoxybenzoyläthan*, $C_{28}H_{22}O_4$, farblose Krystalle, aus Aceton, F. 160° (korr.). — *trans-1-Benzoyl-2-[2,4,6-trimethylbenzoyl]-äthylen*, $C_{19}H_{18}O_2$ (IX), Bldg. aus dem rohen Säurechlorid aus trans-Mesitoylacrylsäure + PCl_5 mit Bzl. u. $AlCl_3$. — *Maleinsäurechlorid*, Bldg. aus Maleinsäure + PCl_5, Kp.$_2$ 65°. Gibt mit $AlCl_3$ u. Bzl. unter verschiedenen Bedingungen Harze u. geringe Mengen der *trans-4,4-Diphenyl-4-oxybutensäure*, $C_{16}H_{14}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)CH:CH \cdot COOH$; farblose Schuppen, u. Mk., aus Essigsäure, F. 224° (korr., Zers.); l. in Na_2CO_3, fällt mit Säuren aus; die trans-Konfiguration wird angenommen, da es nicht das erwartete Lacton ist; die freie Oxysäure lagert sich ohne Zweifel in die stabile trans-Form um, wie es bei der Darst. von Benzoylacrylsäure aus Maleinsäureanhydrid der Fall ist. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 3423—36. Aug. 1930. Virginia, Univ.) Busch.

J. Shinoda, S. Ueyeda und **D. Sato**, *Neue Synthesen von Polyoxychalkonen, -hydrochalkonen und -flavanonen.* VII. *Über das 2',4',6'-Trioxy-3,4-methylendioxychalkon von R. L. Shriner und E. C. Kleiderer.* (VI. vgl. C. **1930**. I. 229.) Oesterle u. Wander (C. **1926**. I. 417) haben gefunden, daß *Diosmetin*, das Aglykon des Diosmins (früher Hyssopin), mit Luteolinmonomethyläther ident. ist. Nun wollen Shriner u. Kleiderer (C. **1929**. I. 3097) die beiden isomeren Chalkone I u. II synthetisiert haben, u. II soll mit Diosmetin ident. sein. Wahrscheinlich haben diese Autoren die Mitt. der obigen übersehen. — Was nun das *2',4',6'-Trioxy-3,4-methylendioxychalkon* (I) betrifft, so wurde dasselbe schon früher (I. Mitt., C. **1928**. II. 1885) als Nebenprod.

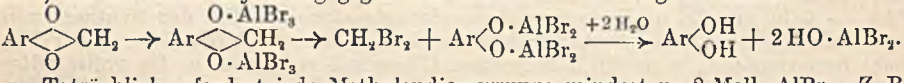


bei der Synthese des *3',4'-Methylendioxy-5,7-dioxyflavanons* (III) erhalten (F. 213°), aber wegen zu geringer Menge nicht weiter untersucht. Bei der Wiederholung dieses Verf. entstand fast nur III, welches, unter verschiedenen Bedingungen acetyliert, entweder das *Diacetat von* III oder unter Ringsprengung das *Triacetat von* I lieferte. Letzteres (F. 120°) war verschieden von dem SHRINER-KLEIDERERschen Triacetat (F. 218—220°). Die nach diesen Autoren entstehende amorphe Substanz (F. 300—310°) ist nicht das Chalkon I, denn Vff. konnten sie durch 24-std. Erhitzen mit alkoh. HCl nicht in III überführen.



Versuche. *2',4',6'-Triacetoxy-3,4-methylendioxychalkon*, $C_{22}H_{18}O_9$ (nach I). Aus III mit Acetanhydrid u. Na-Acetat bei 170° (4 Stdn.), in W. gießen. Nadeln aus A., F. 120°. Keine Farbrk. auf Flavanon. — *3',4'-Methylendioxy-5,7-diacetoxyflavanon*, $C_{20}H_{16}O_8$ (nach III). Aus III in Acetanhydrid + 1 Tropfen H_2SO_4 (purpurne Färbung), in W. gießen. Nadeln aus A., F. 110°. Flavanonrk. positiv. (Journ. pharmac. Soc. Japan **50**. 65—67. Mai 1930.) LINDENBAUM.

Erich Mosettig und **Alfred Burger**, *Abspaltung der Methylendioxygruppe mit Aluminiumbromid.* Die *Methylendioxygruppe* ist in wenigen Fällen mittels $AlCl_3$ abgespalten worden, aber dieses Verf. ist wegen der erforderlichen hohen Tempp. nur begrenzt anwendbar. Vff. haben gefunden, daß $AlBr_3$ genannte Gruppe schon bei Raumtemp. oder selbst bei 0° abspaltet, wenn man in Nitrobzl.-Lsg. arbeitet. Der Rk.-Mechanismus wird — entsprechend dem von PFEIFFER u. HAACK (C. **1928**. I. 2254) für die Entmethylierung gegebenen Schema — wie folgt formuliert:



Tatsächlich erfordert jede Methylendioxygruppe mindestens 2 Moll. $AlBr_3$. Z. B. liefert *Piperonal* mit nur 1 Mol. $AlBr_3$ die halbe Ausbeute an *Protocatechualdehyd*. *Acetopiperon* erfordert 3 Moll., weil die CO-Gruppe 1 Mol. addiert (vgl. l. c.). Die OCH_3-Gruppe wird unter gleichen Bedingungen kaum angegriffen; selbst die Estergruppe wird nur sehr wenig hydrolysiert. — Auf gegen $AlBr_3$ sehr empfindliche Verbb. (Safrol, Isosafrol, Piperonylalkohol) ist das Verf. nicht anwendbar; es entstehen amorphe Kondensationsprodd. Ebenso verhält sich *2,3-Methylendioxyphenanthren*, während dessen *9-Carbonsäure* glatt reagiert u. dann zum *2,3-Dioxyphenanthren* decarboxyliert werden kann. — Die Äthylendioxygruppe ist gegen $AlBr_3$ sehr stabil, selbst bei 130°.

Versuche. Das $AlBr_3$ wurde vor jedem Vers. über Al dest. — *Protocatechualdehyd.* Piperonal u. 2 Moll. $AlBr_3$ in Nitrobzl. bei ca. 10° gemischt, 5 Stdn. bei Raumtemp. stehen gelassen, in W. + etwas HCl gegossen, wss. Schicht ausgeäthert, Nitrobzl.-Ä.-Lsg. mit verd. NaOH ausgezogen, angesäuert, mit NaCl gesätt., ausgeäthert. Aus Toluol, dann im Hochvakuum sublimiert, Nadeln, F. 154—155,5°. — *Protocatechusäure.* Aus Piperonylsäure. Nitrobzl. abgeblasen, wss. Lsg. eingeengt. Im Hochvakuum sublimiert, F. 200—202°. — *Methylester.* Aus Piperonylsäuremethylester wie oben. Entfernung von etwas Protocatechusäure mittels $NaHCO_3$. Im Hochvakuum sublimiert, Krystalle, F. 134,5—135°. — *3,4-Dioxyacetophenon.* Aus Acetopiperon (vgl. MOSETTIG u. JOVANOVIČ, C. **1930**. I. 208) mit etwas über 3 Moll. $AlBr_3$ ($2^1/_2$ Stdn.). Aus Xylol + PAe. oder im Hochvakuum sublimiert, F. 117—118°. — *4-Nitrobrenzcatechin.* Aus dessen Methylenäther (vgl. EKELEY u. KLEMME, C. **1928**. II. 2553) bei 0°, $1^1/_2$ Stdn. Beim Ansäuern des alkal. Auszugs unl. Nebenprod. Aus W., dann im Vakuum sublimiert, F. 174—175°. — *Phenolbase* $C_{19}H_{21}O_4N$. Aus d,l-Tetrahydroberberin in Kältegemisch, $^1/_2$ Stde. In W. + etwas HBr gegossen, filtriert, ausgeäthert, wss. Lsg. mit KJ versetzt, Hydrojodide mit Alkali u. Ä. zers., alkal. Lsg. angesäuert, wieder mit $NaHCO_3$ alkalisiert, ausgeäthert. Kryställchen, F. 260—261° (vgl. SPÄTH u. MOSETTIG, C. **1926**. II. 1153). — *α-Phenyl-2-nitro-4,5-methylendioxyzimtsäure*, $C_{16}H_{11}O_6N$. 6-Nitropiperonal, Na-Phenylacetat u. etwas $ZnCl_2$ in Acetanhydrid $4^1/_2$ Stdn. auf 110—120° erhitzt, in W. gegossen, harziges Prod. mit verd.

NH_4OH gekocht, Filtrat mit Säure gefällt. Hellgelbe Krystalle aus Bzl., F. 193—195°. — *α-Phenyl-2-amino-4,5-methylendioxyzimtsäure*, $C_{16}H_{13}O_4N$. Mit $Fe(OH)_2$ in h. verd. NH_4OH, mit Essigsäure gefällt. Krystalle aus Toluol, F. 201—203° (Zers.). — *2,3-Methylendioxyphenanthren-9-carbonsäure*, $C_{16}H_{10}O_4$. Vorige in W. mit Soda neutralisiert, nach Zusatz von $NaNO_2$ in 5-n. H_2SO_4 bei unter 2° getropft, Filtrat mit Cu 1 Stde. bei 75° gerührt, Nd. mit h. NH_4OH ausgezogen. Krystalle aus Xylol, F. 259—260°. *Methylester*, $C_{17}H_{12}O_4$, Nadeln aus CH_3OH, F. 151—151,5°. — *2,3-Dioxyphenanthren-9-carbonsäure*. Aus voriger mit $AlBr_3$ bei Raumtemp., 3 Stdn., in verd. H_2SO_4 gegossen, wobei schon ein Teil ausfällt. Aus alkal. Lsg. umgefällt, Zers. ca. 280°. — *2,3-Dioxyphenanthren*, $C_{14}H_{10}O_2$. Durch Dest. der vorigen unter 25—30 mm. Äth. Lsg. mit $NaHCO_3$ gewaschen, mit verd. Lauge ausgezogen. Nach Hochvakuumdest. aus Bzl., F. 158,5 bis 159°. Mit Diazomethan: *Dimethyläther*, aus CH_3OH, im Hochvakuum sublimiert, F. 130,5—132°; *Pikrat*, F. 126,5—127,5°. — *2,3-Methylendioxyphenanthren*, $C_{15}H_{10}O_2$. Durch Dest. obiger Carbonsäure unter 250 mm. Aus CH_3OH, F. 93—94°. *Pikrat*, $C_{21}H_{13}O_9N_3$, ziegelrot, aus CH_3OH, F. 151—152°. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2988 bis 2994. Juli 1930. Virginia, Univ.) LINDENBAUM.

B. A. Arbusow und **B. M. Michailow**, *Das Oxyd des d-Δ³-Carens*. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **62**. 607—15. 1930. — C. **1930**. II. 1541.) TAUBE.

Max Bergmann und **Georg Weil**, *Über Cycloacetale des Benzoins und ihre Umlagerung*. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26** [1893]. 2412) erhielt aus *Benzoin* mit methylalkoh. HCl glatt den *Methyläther* I. Nun bilden sich aber die Äther solcher Oxyketone nicht direkt, sondern auf dem Umweg über dimolekulare Lactolide (Cycloacetale) (vgl. C. **1926**. II. 569. **1929**. II. 2332). IRVINE u. Mitarbeiter (Journ. chem. Soc., London **93** [1908]. 1601 u. früher) haben aus Benzoin u. methylalkoh. HCl 2 Verbb., $C_{29}H_{24}O_3$ u. $C_{30}H_{28}O_4$, erhalten, deren Konst. aber unrichtig gedeutet. $C_{30}H_{28}O_4$ ist das *dimol. Methylcycloacetal des Benzoins* (II), denn es wird durch sd. n. HCl in Ggw. von etwas Phenol schnell u. glatt zu Benzoin verseift u. durch gesätt. HCl-CH_3OH glatt in I übergeführt. — Der Verb. $C_{29}H_{24}O_3$ geben Vff. Formel III, welche durch folgende Rkk. gestützt wird: III läßt sich genau wie II in I überführen. III liefert mit Ozon in CCl_4 *Benzoesäure* u. *Benzoylbenzoin* (V); als Zwischenstufe ist IV anzunehmen. Wird III in feuchtem Chlf. bromiert, so entstehen *Benzil* u. *Benzoin*; als Zwischenstufen sind VI u. VII anzunehmen. Hydrierung von III mit Pd-Mohr in absol. A. bei 40° ergibt 2 Moll. *α,β-Diphenyläthan* (F. 52°). — Die verschiedenen Befunde von FISCHER u. IRVINE erklären sich damit, daß sich mit 30%ig. HCl-CH_3OH II u. III bilden, diese aber durch 50%ig. HCl-Lsg. in I umgewandelt werden. — Eigenartig verläuft die Hydrolyse von III mit sd. n. HCl in Ggw. von Phenol. Man erhält kein Benzoin, sondern neben anderen Prodd. *Benzil* u. *Desoxybenzoin*. Es handelt sich um eine Oxydations-Red. von 2 Moll. Benzoin mit III als Zwischenstufe. Bemerkenswert ist, daß diese Dismutation nur bei dem ungesätt. III eintritt, in welchem die Enolform des Benzoins, $C_6H_5 \cdot C(OH) : C(OH) \cdot C_6H_5$, stabilisiert ist, nicht aber bei dem gesätt. II. Die Rk. wird zu erklären versucht (vgl. Original).

I $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OCH_3) \cdot C_6H_5$

II $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C(OCH_3) \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot CH — O — C(OCH_3) \cdot C_6H_5 \end{array}$

III $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot C(OCH_3) \cdot C_6H_5 \end{array}$

IV $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(OCH_3) \cdot C_6H_5 \end{array}$

V $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot C_6H_5 \end{array}$

VI $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CBr \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot CBr \cdot O \cdot C(OCH_3) \cdot C_6H_5 \end{array}$

VII $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot O \cdot C(OCH_3) \cdot C_6H_5 \end{array}$

Versuche. 100 g Benzoin mit 7-facher Menge wasserfreiem 30%ig. HCl-CH_3OH 16 Stdn. bei 20° geschüttelt, Nd. mit absol. CH_3OH gewaschen, getrocknet, in sd. Bzl. gel. Beim Abkühlen 30—35 g II, aus der Mutterlauge durch Einengen noch wenig II u. ca. 20 g III. Aus der HCl-CH_3OH-Lauge durch Verdampfen im Vakuum unter Zugabe von CH_3OH 35—40 g I. Mit 50%ig. HCl-CH_3OH fast quantitative Bldg. von I. — *Dibenzoindimethyllactolid* oder *2,3,5,6-Tetraphenyl-2,5-dimethoxy-1,4-dioxan*, $C_{30}H_{28}O_4$ (II), F. 296° (korr.), meist wl., leichter in h. Eg., aber unter teilweiser Zers. in Benzoin, im Hochvakuum sublimierbar. — *Anhydrodibenzoindimethyllactolid* oder *2,3,5,6-Tetraphenyl-2-methoxy-1,4-dioxen-(5,6)*, $C_{29}H_{24}O_3$ (III), F. 188—189° (korr.), wl. in h. A., Eg., ll. in h. Bzl., Aceton, Chlf., im Hochvakuum sublimierbar. — *Benzoinmethyläther*, $C_{15}H_{14}O_2$ (I). 1. Aus Benzoin (vgl. oben). 2. Durch 24-std. Schütteln von II oder III mit bei 0° gesätt. HCl-CH_3OH u. Verdampfen im Vakuum. Aus Lg.,

F. 48—49°. — *Benzoylbenzoin*, $C_{21}H_{16}O_3$ (V). Vergleichspräparat aus Benzoin, $C_6H_5 \cdot COCl$ u. Pyridin. Prismen aus A., F. 125° (korr.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 1911—17. 17/9. 1930. Dresden, Kaiser Wilh.-Inst. f. Lederforsch.) Lindenbaum.

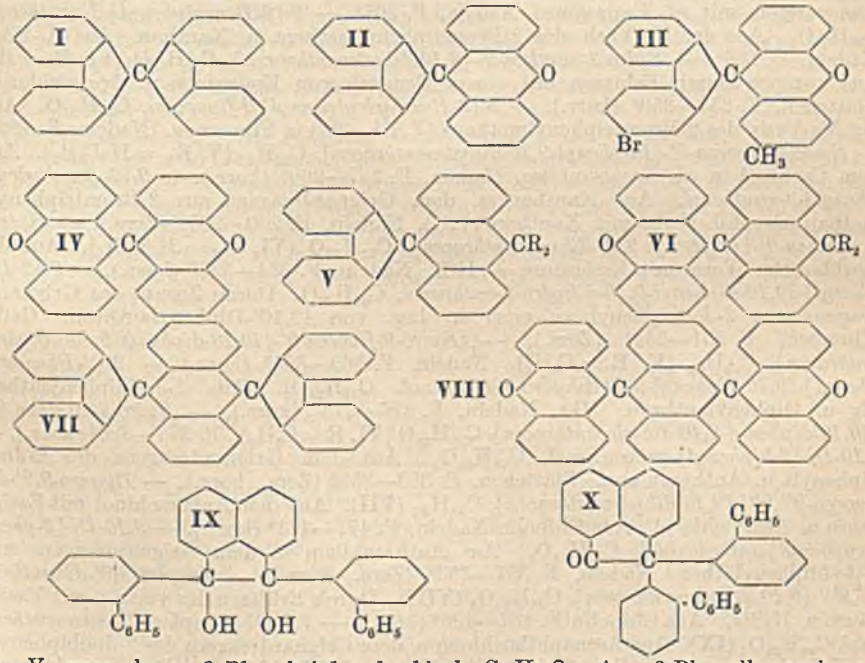
Nathan L. Drake und **Jack Bronitsky**, *p-Phenylphenacylbromid, ein Reagens zur Identifizierung organischer Säuren.* Erhitzen von Diphenyl in CS_2 mit Acetanhydrid in Ggw. von $AlCl_3$ lieferte in ca. 80% Ausbeute *p-Phenylacetophenon*, Krystalle aus A., F. 120—121°. Durch langsames Zufügen von Brom zu der Lsg. in Eg. entstand in guter Ausbeute *p-Phenylphenacylbromid*, Nadeln aus 95%ig. A., F. 125,5°. In 100 ccm sd. A. lösen sich davon ca. 6,7 g u. in 100 g von A. von 25° ca. 1,3 g. Zur Darst. der Ester wurden 0,005 Mol. der betreffenden Säure zu 5 ccm W. in einem kleinen Erlenmeyer gegeben u. dann 0,0025 Mol. Soda zugefügt. Hierauf wurde auf Acidität geprüft u. noch so viel Säure zugegeben, um die Lsg. gerade gegen Lackmus sauer zu machen, dann 10 ccm A. eingegossen, 0,005 Mol. des Bromids zugefügt u. die Mischung eine Stde. oder mehr unter Rückfluß gekocht. Wurde das Na-Salz der Säure durch den A. ausgefällt, so wurde W. bis zur Lsg. zugegeben. Mit diesen Mengen erhielt man, nach Reinigung, für Elementaranalysen ausreichende Mengen Ester. Für Vergleich der FF. genügten die halben Mengen. Bei einigen zweibas. Säuren wurde statt des Na-Salzes mit den Methylaminsalzen gearbeitet. — Hergestellt wurden die *p-Phenylphenacylester* von *Ameisensäure*, F. 74°, *Essigsäure*, F. 111°; *Propionsäure*, F. 102°; *n-Buttersäure*, F. 97°; *n-Valeriansäure*, F. 63,5°; *Isovaleriansäure*, F. 76°; *Capronsäure*, F. 65°; *Dimethyläthylessigsäure*, F. 86,5°; *Heptylsäure* F. 62°; *Caprylsäure*, F. 67°; *Laurinsäure*, F. 84°; *Stearinsäure*, F. 91°; *Ölsäure*, F. 60,5°; *Monochloressigsäure*, F. 116°; *Maleinsäure*, F. 168°; *Oxalsäure*, F. 165,5° (Zers.); *Bernsteinsäure*, F. 208°; *Milchsäure*, F. 145°; *Schleimsäure*, F. 149,5° (Zers.); *Citronensäure*, F. 146°; *Benzoesäure*, F. 167°; *o-Toluylsäure*, F. 94,5°; *m-Toluylsäure*, F. 136,5°; *p-Toluylsäure*, F. 165°; *Zimtsäure*, F. 182,5°; *Hippursäure*, F. 163°. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 3715—20. Sept. 1930. College Park, Univ. of Maryland.) Behrle.

S. S. Rossander, **L. H. Bock** und **C. S. Marvel**, *Tetracyclohexyldiphenyläthan.* In Anbetracht der bekannten dissoziationsfördernden Wrkg. der Cyclohexylgruppe war es von besonderem Interesse, das *Tetracyclohexyldiphenyläthan*, $[(C_6H_5)(C_6H_{11})_2C—]_2$ (II), kennen zu lernen, dessen Darst. bis dahin nicht gelungen ist (vgl. dazu Conant u. Mitarbeiter, C. **1926**. II. 894). Vff. erhielten durch Einw. von Na-Amalgam auf *Dicyclohexylphenylchlormethan* ein rotes *Na-Alkyl* (I) u. einen *KW-stoff*, der sich als mit II isomer erwies. I wird durch Tetramethyläthylenbromid in Ä. nach dem Verf. von Ziegler u. Schnell (C. **1924**. II. 328) entfärbt. Die äth. Lsg. liefert mit Na-Amalgam I zurück u. durch Einleiten eines trockenen Luftstroms *Dicyclohexylphenylmethylperoxyd*, $[(C_6H_5)(C_6H_{11})_2C \cdot O—]_2$, enthält demnach II, welches teilweise in Radikale dissoziiert ist. I, d. h. *Na-Dicyclohexylphenylmethyl*, $(C_6H_5)(C_6H_{11})_2CNa$, wird durch CO_2 in *Dicyclohexylphenylessigsäure* übergeführt u. diese durch $KMnO_4$ zu *Benzoesäure* oxydiert. I liefert mit W. *Dicyclohexylphenylmethan* u. obiges Peroxyd mit H_2SO_4 *Dicyclohexylphenylcarbinol.* II konnte nicht rein isoliert werden. Es geht beim Erhitzen in Lsg. teilweise in obigen isomeren KW-stoff über, welcher wahrscheinlich dem durch Umlagerung des Hexaphenyläthans gebildeten KW-stoff $(C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5)_2$ (*p*) konstitutionell analog ist.

Versuche. *Dicyclohexylphenylchlormethan.* Nach Gray u. Marvel (C. **1926**. I. 917). — *Dicyclohexylphenylbrommethan*, $C_{19}H_{27}Br$. Carbinol mit Acetylbromid in Bzl. über Nacht stehen gelassen, im Vakuum eingeengt, A. zugegeben. Aus Bzl.-A., F. 104—105°. — Beide Verbb. liefern mit Ag in sd. Toluol *Phenylcyclohexylidencyclohexylmethan* (vgl. Conant, l. c). — *Na-Dicyclohexylphenylmethyl* (I). 5 g Chlorid in 100 ccm absol. Ä. mit 40 ccm 40%ig. Na-Amalgam in N-Atmosphäre 8 Stdn. geschüttelt, in Eis gekühlt, vom erstarrten Amalgam abgegossen, 100 ccm PAe. zugegeben, roten Nd. abfiltriert, alles in N-Atmosphäre. — *KW-stoff* $C_{38}H_{54}$. Durch Verdampfen des Filtrats. Aus Bzl.-A., F. 209—211°, sehr beständig. — *Dicyclohexylphenylessigsäure*, $C_{20}H_{28}O_2$. I in absol. äth. Suspension mit CO_2 behandelt, W. u. NaOH zugegeben, Ä. verjagt, nach Zusatz von A. mit HCl bei — 5° gefällt. Aus Eg., F. 242—244°. — *Dicyclohexylphenylmethan*, $C_{19}H_{28}$. 1. Aus I in äth. Suspension mit O-freiem W. 2. Durch Hydrieren von Phenylcyclohexylidencyclohexylmethan in Eg. + PtO_2-Pt unter Druck. Kp.$_5$ 146—148°, $D.^{20}_4$ 0,9774, n_D^{20} = 1,5391, M_D = 82,07 (ber. 81,96). — *Tetracyclohexyldiphenyläthan* (II). I in Ä. bei 0° unter Schütteln bis zur Entfärbung mit äth. Lsg. von Tetramethyläthylenbromid versetzt, Filtrat in N-Atmosphäre verdampft. Öl. — *Dicyclohexylphenylmethylperoxyd*, $C_{38}H_{54}O_2$, weißer Nd., aus Ä. oder

Bzl.-A., F. 186—188°. Liefert, in eisk. H_2SO_4 gel., auf Eis gegossen u. ausgeäthert, ein Öl (Carbinol), dieses in Bzl. mit Acetylchlorid Dicyclohexylphenylchlormethan (F. 122°). — Erhitzt man II in O-freiem Xylol 10 Min. auf 100° (keine Färbung) u. verdampft, so liefert der Rückstand aus A.-Bzl. etwas KW-stoff $C_{38}H_{54}$ (vgl. oben). Die erhitzte Xylollsg. liefert mit Na-Amalgam kein I mehr. Die äth. Lsg. von II zers. sich beim Stehen allmählich völlig, besonders im Licht. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2976—81. Juli 1930. Urbana [Illin.], Univ.) LINDENBAUM.

R. G. Clarkson und **M. Gomberg**, *Spirane mit vier aromatischen Radikalen am Spirokohlenstoffatom.* ULLMANN u. WURSTEMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. [1905]. 4105) u. KHOTINSKY u. PATZEWITCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**. [1909]. 3106) hatten durch Erhitzen von 2-Phenyltriphenylcarbinol 9,9-Diphenylfluoren erhalten. In gleicher Weise ließen sich die Chloride von tert. aromat. Carbinolen, die eine o-Biphenylgruppe enthielten, zu 9,9-disubstituierten Prodd. des Fluorens umsetzen. Diese Rk. wurde weiter auf tert. aromat. Carbinole ausgedehnt, die an Stelle der o-Biphenylgruppe die o-Phenoxyphenyl-, o-Benzylphenyl- oder die o-Benzhydrylphenylgruppe enthielten. Die Neigung dieser Carbinole u. Carbinolchloride zur Ringbldg. wurde zur Darst. von neuen Spiranen verwendet, deren Spirokohlenstoffatome an allen vier Valenzen durch Arylgruppen besetzt waren u. für die ihre ungewöhnlich hohen FF. u. ihre Unlöslichkeit charakterist. waren.



Versuche. *2-Phenyltriphenylcarbinol,* $C_{25}H_{20}O$. Aus 2-Phenylbenzophenon (aus 2-Cyanbiphenyl u. $C_6H_5 \cdot MgBr$) in Ä. mit $C_6H_5 \cdot MgBr$, Kochen am Rückflußkühler u. Zers. des gebildeten Mg-Salzes mit NH_4Cl. Aus Bzl. u. PAe. schwach gelbe Klumpen, F. 87—88°. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäure oder Acetylchlorid 9,9-Diphenylfluoren. — *9,9-Di-[3-biphenyl]-fluoren,* $C_{37}H_{26}$. Aus 2,3′,3″-Triphenyltriphenylcarbinol (aus 3-Brombiphenyl u. 2-Phenylbenzoesäureester) durch Erhitzen in essigsaurer Lsg. in Ggw. einiger Tropfen H_2SO_4. F. 190—193°. — *9-[2-Biphenyl]-9-fluorenol,* $C_{25}H_{18}O$. Aus der Grignardverb. von 2-Jodbiphenyl (Kp.$_{32}$ 183—186°) durch Zusatz kleiner Portionen Fluorenon, Erhitzen am Rückflußkühler u. Zers. der Mg-Verb. mit NH_4Cl. Aus Bzl.-PAe. Prismen, F. 169—170°. — *9,9′-Spirobifluoren,* $C_{25}H_{16}$ (I). Durch Zusatz eines Tropfens HCl zu einer sd. Lsg. des vorigen oder durch Stehenlassen in Bzl.-Acetylchlorid bei Zimmertemp. Aus A. oder Bzl.-PAe. glänzende Plättchen, F. 198—199°. Wird durch Kochen mit Zn-Staub u. HCl nicht angegriffen u. addiert kein Br. — *2-Joddiphenyläther,* $C_{13}H_9OJ$. Aus dem Aminoäther nach SANDMEYER.

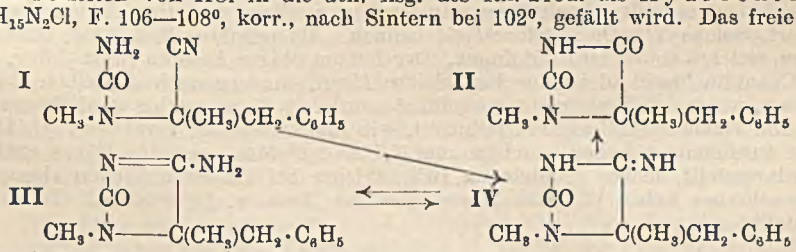
F. 54—56°. — *9-[2-Phenoxyphenyl]-9-fluorenol*, $C_{25}H_{18}O_2$. Aus Fluorenon mit der Grignardverb. des 2-Joddiphenyläthers. Braune Klumpen, F. 154°. — *Spiro-9-fluoren-9'-xanthen*, $C_{25}H_{16}O$ (II). 1. Aus vorigem durch Kochen mit einem Gemisch von Essigsäure u. Acetylchlorid. 2. Aus der Mol.-Verb. von Xanthon mit 9-[2-Biphenyl]-9-xanthenol ($C_{25}H_{18}O_2 + C_{13}H_8O_2$, aus Xanthon u. dem Grignardreagens aus 2-Jodbiphenyl, Nadeln, F. 130°; das freie Carbinol konnte nicht direkt aus der Doppelverb. erhalten werden) durch Erhitzen in Essigsäure. F. 212—213°. — *2-Jod-4'-methyldiphenyläther*, $C_{13}H_{11}OJ$. Aus der 2-Aminoverb. nach Sandmeyer. Nadeln, F. 41°. — *9-[2-Phenyl-p-tolyläther]-6-brom-9-fluorenol*, $C_{26}H_{19}O_2Br$. Aus der Mg-Verb. des vorigen u. 2-Bromfluorenon (durch Bromierung von Fluoren u. folgende Oxydation mit $Na_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln, F. 143—146°). Gelbe kub. Krystalle. F. 175°. — *Spiro-9-[2-bromfluoren]-9'-[2'-methylxanthen]*, $C_{26}H_{17}OBr$ (III). Durch Erhitzen des vorigen in Eg. mit ein paar Tropfen konz. HCl. Nadeln, F. 201°. — *9-[2-Phenoxyphenyl]-9-xanthenol*, $C_{25}H_{18}O_3$. Aus dem Grignardreagens des 2-Joddiphenyläthers u. einer h. Lsg. von Xanthon in Bzl. F. 136—137°. — *9,9'-Spirobixanthen*, $C_{25}H_{16}O_2$ (IV). Durch Erhitzen des vorigen in Essigsäure. Nadeln, F. 283—284° (korr.). — *2-Bromdiphenylmethan*, $C_{13}H_{11}Br$. Durch Red. von 2-Brombenzophenon mit Zn-Amalgam. Kp.$_{32}$ 192—198°. — *9-[2-Benzylphenyl]-9-fluorenol*, $C_{26}H_{20}O$. Aus der Mg-Verb. des vorigen u. Fluorenon. Prismen, F. 132—133°. — *Spiro-9-fluoren-9'-[9,10-dihydroanthracen]*, $C_{26}H_{16}$ (V, R = H). Aus vorigem mit sd. Essigsäure. Nadeln, F. 207°. — *9-[2-Benzylphenyl]-9-xanthenol*, $C_{26}H_{20}O_2$. Aus der Mg-Verb. des 2-Bromdiphenylmethans u. Xanthon. Aus Ä.-PAe. Nadeln, F. 146°. — *Spiro-9-xanthen-9'-[9,10-dihydroanthracen]*, $C_{26}H_{18}O$ (VI, R = H). Aus vorigem durch Erhitzen mit einem Gemisch von Essigsäure u. Acetylchlorid. Blättchen, F. 257—259° (korr.). — *9-[2-Benzhydrylphenyl]-9-fluorenol*, $C_{32}H_{24}O$. Aus der Mg-Verb. des 2-Bromtriphenylmethans (F. 84—85°) u. Fluorenon. Nadeln, F. 192°. — *Spiro-9-fluoren-9'-[10-phenyl-9,10-dihydroanthracen]*, $C_{32}H_{22}$ (V, $R_2 = H \cdot C_6H_5$). Aus dem Carbinol in sd. Essigsäurelsg. Nadeln, F. 267—268° (korr.). — *9-[2-Benzhydrylphenyl]-9-xanthenol*. Aus Xanthon u. dem Grignardreagens aus 2-Bromtriphenylmethan als Mol.-Verb. mit Xanthon (1 : 1), Nadeln, F. 200—205° (Zers.). — *Spiro-9-xanthen-9'-[10-phenyl-9,10-dihydroanthracen]*, $C_{32}H_{22}O$ (VI, $R_2 = H \cdot C_6H_5$). Auf die gewöhnliche Weise mit Essigsäure + HCl. Nadeln, F. 334—335° (korr.). — *9-[2-Biphenyl]-10,10-diphenyl-9,10-dihydro-9-anthranol*, $C_{38}H_{28}O$. Durch Zusatz des Grignardreagens aus 2-Jodbiphenyl zu einer h. Lsg. von 10,10'-Diphenylanthron. Gelbe Klumpen, F. 231—234° (Zers.). — *Spiro-9-fluoren-9'-[10,10-diphenyl-9,10-dihydroanthracen]*, $C_{38}H_{26}$ (V, R = C_6H_5). Nadeln, F. 363—364° (korr.). — *9-[2-Phenoxyphenyl]-10,10-diphenyl-9,10-dihydro-9-anthranol*, $C_{38}H_{28}O_2$. Aus 2-Joddiphenyläther, Mg u. Diphenylanthron. Mkr. Nadeln, F. 276—278° (korr.). — *Spiro-9-xanthen-9'-[10,10-diphenyl-9,10-dihydroanthracen]*, $C_{38}H_{26}O$ (VI, R = C_6H_5). F. 377—380° (korr.). — *9,10-Di-[2-biphenyl]-anthrachinol*, $C_{38}H_{28}O_2$. Aus dem Grignardreagens des 2-Jodbiphenyls u. Anthrachinon. Blättchen, F. 353—355° (Zers., korr.). — *Dispiro-9,9'-difluoren-9'',9'''-[9,10-dihydroanthracen]*, $C_{38}H_{24}$ (VII). Aus dem Anthrachinol mit Essigsäure u. Acetylchlorid. Aus Chinolin Nadeln, F. 471—474° (korr.). — *9,10-Di-[2-phenoxyphenyl]-anthrachinol*, $C_{38}H_{28}O_4$. Aus Anthrachinon u. dem Grignardreagens aus 2-Joddiphenyläther. Nadeln, F. 351—353° (Zers., korr.). — *Dispiro-9,9'-dixanthen-9'',9'''-[9,10-dihydroanthracen]*, $C_{38}H_{24}O_2$ (VIII). Durch Erhitzen des vorigen mit Essigsäure u. H_2SO_4. Aus Chinolin F. 487—490° (korr.). — *7,8-Di-[2-biphenyl]-acenaphthendiol*, $C_{36}H_{26}O_2$ (IX). Aus Acenaphthochinon u. dem Grignardreagens des 2-Jodbiphenyls in Toluol. Schwach gelbes Pulver, F. 168°. — *7,7-Di-[2-biphenyl]-8-acenaphthenon*, $C_{36}H_{24}O$ (X). Aus vorigem mit Essigsäure u. einigen Tropfen HCl. Plättchen, F. 265 bis 267° (korr.). Wird bei der Behandlung mit alkoh. KOH zu einer Säure vom F. 252 bis 254° (korr.) hydrolysiert. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2881—91. Juli 1930. Ann Arbor, Michigan, Univ.) Poetsch.

Ch. Courtot und **V. Oupéroff**, *Studium der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die aromatisch-aliphatischen, aliphatischen und hydroaromatischen Ketone in Gegenwart von tertiären aromatischen Aminen.* (Vgl. C. **1930**. II. 1984.) Die Ketone genannter Arten kondensieren sich im allgemeinen nicht mit tertiären Aminen, sondern erleiden unter der Wrkg. von $AlCl_3$ Autokondensation (von 2 u. mehr Moll.). — *Acetophenon.* Bldg. von *Triphenylbenzol*, F. 170°. Ausbeute bis 50%, daher gutes Darst.-Verf. — *Benzylidenaceton.* Bldg. von Harzen ohne bas. Charakter. — *Benzylidenacetophenon.* Bei 30—40° Bldg. eines Additionsprod. mit Dimethylanilin. Bei 91—92° Spaltung des Mol. u. Bldg. von Leukomalachitgrün. — *α-Indanon.* Bldg. von *Anhydrobisindanon*,

F. 142°, u. *Truxen*, F. 365—368°. — *Aceton*. Bei 10° Bldg. des von GRIGNARD u. FLUCHAIRE (C. **1928**. I. 1958) mit ROMgX erhaltenen *Ketols* $C_9H_{10}O_2$. — *Propion*. Bei 40—50° Bldg. von 20% *Dipropionalkohol*, also mit viel besserer Ausbeute als nach genannten Autoren, zweifellos weil die Verbb. ROMgX enolisierend wirken, wie auch l. c. hervorgehoben, $AlCl_3$ dagegen ketisierend. In der Tat wurde kein Enolbenzoat (vgl. l. c.) erhalten u. keine Br-Absorption beobachtet. — *Cyclohexanon*. Einziges Keton, welches mit Dimethylanilin + $AlCl_3$ reagierte. Bei 40—50° Bldg. von *1,1-Di-[p-dimethylaminophenyl]-cyclohexan*, Nadeln, F. 158°, zl. in Ä., wl. in A. Dagegen bei 10—20° nur Bldg. von *α-Cyclohexylidencyclohexanon* (Oxim, F. 152°). — *Cyclopentanon*. Bei Raumtemp. teeriges Prod. Bei 0° Bldg. von *Cyclopentylidencyclopentanon* (Oxim, F. 123—124°). — *Suberon*. Bldg. von *Cycloheptylidencycloheptanon*. — *Campher* wurde nicht angegriffen. — Die CO-Gruppe des Cyclohexanons ist nach diesen Befunden besonders akt. (Compt. rend. Acad. Sciences **191**. 416—18. 1/9. 1930.) LINDENBAUM.

I. A. Trefiljew und **E. A. Goroschko**, *Die Umsetzung von Brom mit γ-Diketonen in bromwasserstoffsaurer Lösung.* Die Bromierung des Acetonylacetons in Bromwasserstoffsäure unter starker Kühlung liefert *α,α'-Dimethylpentabromfuran*, $C_6H_3OBr_5$, aus Chlf. seidenglänzende Nadeln vom F. 180°. Die Substanz wurde durch Vergleich mit einem aus α,α'-Dimethylfuran durch Bromierung hergestellten Präparat identifiziert. Das *Dimethylfuran*, Kp. 94°, konnte durch W.-Abspaltung aus Acetonylaceton mittels P_2O_5 gewonnen werden. Ein Vers. einer analogen Jodierung schlug fehl. Furfurol liefert mit reiner HJ einen schwarzen krystall. Nd., welcher mit HNO_3 oxydiert u. mit Ä. ausgezogen unter Entw. von nitrosen Gasen Krystalle vom Sublimationspunkt 190° gibt. Vermutlich liegt Oxalsäure vor. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **62**. 643—52. 1930.) TAUBE.

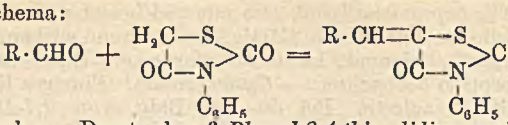
R. M. Herbst und **T. B. Johnson**, *Untersuchungen über Hydantoine.* XLIX. *Eine neue Umlagerung, die zur Bildung von 4-Aminohydantoinderivaten führt.* (XLVIII. vgl. C. **1929**. II. 885.) Zugabe von wasserfreier HCN u. trocknem Methylamin zu einer gekühlten Lsg. von Methylbenzylketon in absol. A. liefert nach 24-std. Stehen *α-Methylamino-α-methyl-β-phenyl-propionitril*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH \cdot CH_3)CN$, das durch Einleiten von HCl in die äth. Lsg. des Rk.-Prod. als Hydrochlorid, $C_{11}H_{15}N_2Cl$, F. 106—108°, korr., nach Sintern bei 102°, gefällt wird. Das freie Nitril



wie auch das Hydrochlorid sind leicht zersetzlich. Zugabe von fein gepulvertem KCNO zu einer Suspension des Hydrochlorids in Eg. führt zu *α-[N^a-Methylureido]-α-methyl-β-phenylpropionitril*, $C_{12}H_{15}ON_3$ (I), Nadeln aus 50%ig. A., F. 130—131°. Daraus durch Erwärmen mit 20%ig. HCl *1,5-Dimethyl-5-benzylhydantoin*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$ (II). Krystalle aus 50%ig. A., F. 134—135°, bildet ein Na-, Hg-, Ca- u. Mg-Salz. Intermediär entstand hier III ⇌ IV, welche Art von intramol. Umlagerung sich sehr rasch vollzieht u. auch als Rk.-Mechanismus für die Umwandlung der Ureidonitrile in Hydantoine mittels wss. HCl in Frage kommt, für die man bisher Hydrolyse des Nitrils zur Hydantoinsäure u. nachfolgende Kondensation unter Hydantoinbldg. angenommen hat. Durch langes Kochen in wss. Lsg. entsteht aus I das *1,5-Dimethyl-5-benzyl-4-aminohydantoin*, $C_{12}H_{15}ON_3$ (III), Nadeln aus W., F. 267—268° (Zers.), ll. in verd. Mineralsäuren, unl. in Alkali. Hydrochlorid, $C_{12}H_{16}ON_3Cl$, F. 218—223° (Zers.), Pikrat, $C_{18}H_{18}O_8N_6$, gelbe Nadeln aus 50%ig. A., F. 226—227° (Zers.). Wird von sd. Säuren oder Alkalien nicht angegriffen, was die Strukturformel III vor IV bevorzugen läßt. Ebenfalls für III spricht die Tatsache, daß die Verb. mit HNO_2 in II übergeführt werden kann. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 3676—80. Sept. 1930. New Haven [Conn.], Yale Univ.) BEHRLE.

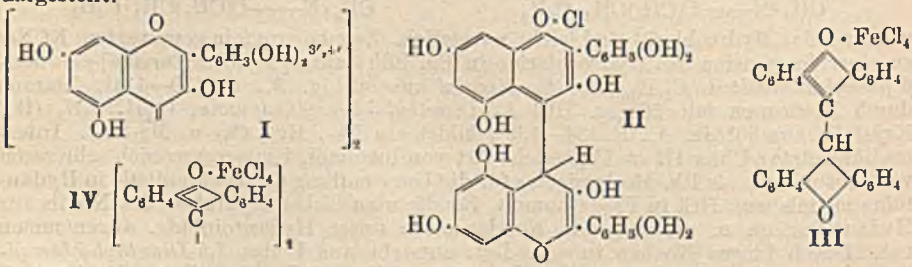
Klare S. Markley und **E. Emmet Reid**, *Kondensation von 3-Phenyl-2,4-thiazolidion mit aromatischen Aldehyden.* Bei der Kondensation von 3-Phenyl-2,4-thiazolidion mit einer Anzahl von Aldehyden in Eg. als Lösungsm. u. unter Anwendung von wasser-

freiem Na-Acetat als Dehydratisierungsmittel erhielten Vff. die Kondensationsprodd. als gut krystallisierende Verbb., die sich leicht isolieren ließen. Die Rk. verlief dabei nach dem Schema:



Versuche. Darst. des *3-Phenyl-2,4-thiazolidions* vgl. C. **1930**. II. 403. — Zur Kondensation wurde das Thiazolidion mit etwas mehr als der theoret. Menge des Aldehyds in Eg. gel., der W.-freies Na-Acetat enthielt, u. das Rk.-Gemisch 1—5 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, die erhaltene krystalline M. mit W., Eg. u. 50%ig. A. u. wieder mit W. gewaschen u. schließlich aus Eg. umkrystallisiert. — *5-p-Tolual-3-phenyl-2,4-thiazolidion*, $C_{17}H_{13}O_2NS$. Aus p-Tolualdehyd. Blaßgelbe Nadeln, F. 192°. — *5-p-Oxybenzalderiv.*, $C_{16}H_{11}O_3NS$. Kurze dicke, citronengelbe Nadeln, F. 257,5°. — *5-o-Chlorbenzalderiv.*, $C_{16}H_{10}O_2NClS$. Faserige Krystalle, F. 169—170°. — *5-Vanillalderiv.*, $C_{17}H_{13}O_4NS$. Gelbe Plättchen, F. 234—235°. — *5-Veratralderiv.*, $C_{18}H_{15}O_4NS$. Gelbe Nadeln, F. 208—209°. — *5-Piperonalderiv.*, $C_{17}H_{11}O_4NS$. Gelbe Nadeln, F. 207 bis 208°. — *5-Furfuralderiv.*, $C_{14}H_9O_3NS$. Faserige Krystalle, F. 218—219°. — *5-Anisalderiv.*, $C_{17}H_{13}O_3NS$. Blaßgelbe, faserige Krystalle. F. 199—200°. — *5-o-Methoxybenzalderiv.*, $C_{17}H_{13}O_3NS$. Blaßgelbes Pulver, F. 138—139°. — *5-Benzalderiv.*, $C_{16}H_{11}O_2NS$. Mikrokrystallines Pulver, F. 210—211°. — *5-Salicylalderiv.*, $C_{16}H_{11}O_3NS$. Bräunlich gelbe Nadeln, F. 235—236°. — *5-m-Nitrobenzalderiv.*, $C_{16}H_{10}O_4N_2S$. Blaßgelbes Pulver, F. 188°. — *5-Cinnamalderiv.*, $C_{18}H_{13}O_2NS$. Gelbe Nadeln, F. 212—213°. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2981—84. Juli 1930. Baltimore, Maryland, Johns Hopkins Univ.) Poetsch.

T. Malkin und **M. Nierenstein**, *Reduktion des Quercetins.* Während Fluoron, Xanthon, Thioxanthon, Acridon, Anthrachinon, Dimethylpyron usw. in saurer Lsg. zu dimolekularen Prodd. mit der Gruppe $>C=C<$ reduziert werden, soll nach Willstätter u. Mallison (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin **1914**. 769) *Quercetin* unter gleichen Bedingungen Cyanidinchlorid liefern. Vff. haben jedoch festgestellt, daß dies nicht zutrifft. Auch Quercetin wird in n. Weise zur dimolekulen Verb. II reduziert, welche Vff. *Quercetylenchlorid* nennen. Als primäres Red.-Prod. ist I anzusehen, welches sofort HCl aufnimmt. Der Irrtum obiger Autoren rührt daher, daß II u. Cyanidinchlorid nicht nur fast gleiche Eigg., sondern auch denselben C-Geh. aufweisen, u. eine Cl-Best. nicht ausgeführt wurde. — Ganz analog wird *Rhamnetin* nicht zum Rhamnetinidinchlorid reduziert, wie Robertson u. Robinson (C. **1928**. I. 350) angenommen haben, sondern zum *7,7'-Dimethyläther von* II. Dieser enthält, frisch dargestellt, locker gebundenen HCl, welcher bei längerem Stehen abgegeben wird. — Ferner haben Vff. vom *Dixanthylen* ein *Mono-* u. *Diferrichlorid* (III u. IV) dargestellt.



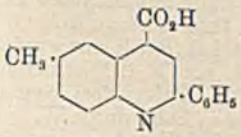
Versuche. *Quercetylenchlorid*, $C_{30}H_{21}O_{12}Cl + 2\,H_2O$ (II). 1. Nach Willstätter u. Mallison. Reinigung aus CH_3OH-12%ig. HCl (1:1). 2. Quercetin in sd. Acetanhydrid mit Zn-Staub reduziert, in 5%ig. HCl gegossen, Nd. in absol. A. mit konz. HCl gekocht, unter Zusatz von W. eingeengt. Reinigung aus CH_3OH-12%ig. HCl (1:1) durch fraktioniertes Einengen. Prismen. — *7,7'-Dimethyläther*, $C_{32}H_{25}O_{12}Cl + 2\,H_2O$. Nach Robertson u. Robinson, aber ausgehend vom Tetraacetylrhamnetin. — *Dixanthylenferrichlorid*, $C_{26}H_{17}O_2Cl_4Fe$ (III). Dixanthylen in alkoh. Suspension bei 0° mit HCl gesätt., nach Stehen über Nacht bei 0° Filtrat mit konz. Lsg. von $FeCl_3$ in konz. HCl versetzt u. weitere HCl zugegeben. Gelbbraune Schuppen, bis 320° nicht geschm. — *Diferrichlorid*, $C_{26}H_{16}O_2Cl_3Fe_2$ (IV). Dixanthylen

in Eg.-Suspension mit Cl gesätt., Nd. in konz. HCl gel., mit $FeCl_3$ in konz. HCl versetzt. Ziegelrote Nadeln aus Eg., bis 320° nicht geschm. — In h. Eg. mit $FeCl_3$-HCl liefert Dixanthylen ein Gemisch von **III** u. **IV**. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2864 bis 2868. Juli 1930. Bristol, Univ.) Lindenbaum.

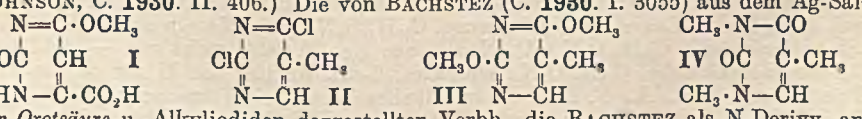
P. Borissow, *Katalytische Reduktion des α-Picolins zu Pipecolin.* Sorgfältig umdest. *α-Picolin* (Kp.$_{751}$ 128,5—129,5°; n^{16} = 1,5034) gibt bei wiederholtem Überleiten über 29%ig. Pd-Asbest bei 160° *α-Methylpiperidin*, $C_6H_{13}N$. Kp.$_{747}$ 117—118°. $D.^{16,5}_4$ 0,844. n^{16} = 1,4492. $C_6H_{13}N + HCl$. F. 210°. $C_6H_{13}N + H_2PtCl_6$. F. 202°. (Ber.Dtsch. chem. Ges. **63**. 2278. 17/9. 1930. Moskau, I. Univ.) Ostertag.

F. W. Bergstrom und **S. H. Mc Allister**, *Darstellung von 2-Alkyl- und 2-Arylpyridinen und -chinolinen mittels der Grignardschen Reaktion.* (Vorl. Mitt.) Im Sinne der Ausführungen von Franklin (C. **1925**. I. 2) u. Strain (C. **1927**. II. 827) kann man Verbb. mit der Gruppe —CH : N— als Aldehyde eines Ammoniaksystems auffassen. In der Tat besitzen die Schiffschen Basen deutliche Aldehydeigg. Beim Pyridin, Chinolin u. Isochinolin sind diese Eigg. kaum erkenntlich, weil hier obige Gruppe einem sehr stabilen Ringsystem angehört. Immerhin entspricht die Addition von CH_3OH an Chinolin (auf dem Umweg über das Jodmethylat) der Addition von CH_3OH an Chloral, u. das gebildete 1-Methyl-2-oxy-1,2-dihydrochinolin erscheint als ein Aldehydalkoholat, welches zugleich dem H_2O- u. NH_3-System angehört. Auch zeigen die 1-Alkyl-2-oxy-1,2-dihydrochinoline viele Aldehydrkk. — Ferner hat Oddo (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [5] **16** [1907]. 538) beobachtet, daß sich beim Erhitzen von Chinolin mit Bzl., C_6H_5Br u. Mg etwas 2-Phenylchinolin bildet. Diese Rk. haben Vff. näher untersucht. Sie haben zunächst Chinolin mit überschüssigem C_6H_5MgBr ca. 2 Stdn. in Ä., Bzl., Toluol, Xylol oder Diamyläther gekocht. In Ä. bildete sich nur das bekannte Additionsprod., welches bei der Hydrolyse Chinolin zurückliefert, in den anderen Lösungsmm. reichlich Teer. Gute Resultate wurden aber erhalten, als C_6H_5MgBr (aus 78 g C_6H_5Br) mit 52 g Chinolin in 250 ccm Ä. in einem geeigneten Autoklaven in N-at 3 Stdn. auf 150—160° erhitzt wurde. Bei der Zers. mit NH_4Cl-Lsg. entwickelte sich H, aber viel weniger als die zu erwartende Menge. Die Fraktion Kp. 310—330° erstarrte u. lieferte aus 70%ig. A. 55 g (= 66%) rohes *2-Phenylchinolin*, F. 78,5°. — Ebenso aus Pyridin: *2-Phenylpyridin*, Kp.$_{760}$ 270—272°. Ausbeute 44%. *Pikrat*, $C_{17}H_{12}O_7N_4$, F. 169—170°. — Mit C_2H_5MgBr: *2-Äthylpyridin*, Kp.$_{760}$ 148—150°. Ausbeute 45%. *Pikrat*, $C_{13}H_{12}O_7N_4$, F. 187—189°. *Chloroaurat*, F. 120°. — Aus Isochinolin u. C_2H_5MgBr: *1-Äthylisochinolin*, $C_{11}H_{11}N$, hellgelbes, angenehm riechendes Öl, Kp.$_{760}$ 250°. Ausbeute 66%. *Pikrat*, F. 207—210°. *Chloroplatinat*, F. 199—200°. *Chloroaurat*, $(C_{11}H_{12}N)AuCl_4$, F. 168—172°. — Nicotin, Cinchonin, α-Picolin, Chinaldin u. 4,4'-Dipyridyl reagieren ebenfalls. — Was den Rk.-Mechanismus betrifft, so wird das RMgBr wohl zuerst am N addiert, u. dann wandert das R zum benachbarten C-Atom. Im Endresultat handelt es sich also um die erwartete Addition an die potentielle Aldehydgruppe —CH : N—. Das durch Zers. des Komplexes gebildete Dihydrochinolin verliert 2 H, wie bei der Döbner-Millerschen Chinaldinsynthese. Der H wird vielleicht teilweise zur Bldg. von Red.-Prodd. verbraucht. β- u. γ-Substitutionsprodd. wurden nicht isoliert. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2845—49. Juli 1930. California, Stanford Univ.) Lindenbaum.

J. Henrion, *Untersuchung der Krystalle des Paratophans.* Die Krystalle dieser Verb. (nebenst.), dargestellt von **Gaspar**, sind 2—4 mm groß, hellgelb, in dünnen Blättchen farblos. Härte 2,5. System klinoedr., a : b : c = 0,61280 : 1 : 0,63147, zweiachsig, positiv. Weitere krystallograph. Daten u. Krystallbild im Original. Dichroismus deutlich in den gelben Farben. (Bull. Soc. chim. Belg. **39**. 229—30. Mai 1930. Lüttich, Univ.) Lindenbaum.



Treat B. Johnson, *Untersuchungen über Pyrimidine.* 116. Mitt. *Eine verbesserte Technik für die Synthese von N-Alkylderivaten des Thymins.* (115. vgl. Hilbert u. Johnson, C. **1930**. II. 406.) Die von Bachstez (C. **1930**. I. 3055) aus dem Ag-Salz

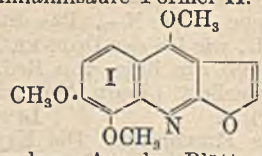


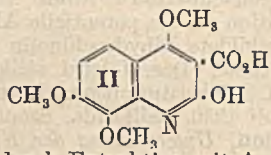
der *Orotsäure* u. Alkyljodiden dargestellten Verbb., die Bachstez als N-Derivv. angesehen hat, können ebensogut O-Derivv. vom Typus I sein. Es wird in diesem Zu-

sammenhange auf die von HILBERT u. JOHNSON (C. **1930**. II. 406) beobachteten Umlagerungen von O-Derivv. in N-Derivv. u. auf noch nicht veröffentliche Verss. von SCHMIDT-NICKELS u. JOHNSON hingewiesen, die die aus II u. $NaOCH_3$ erhaltene Verb. III in *1,3-Dimethylthymin* (IV) umgelagert haben. Rkk. dieser Art sind vielleicht geeignet, die Konst. der Verbb. von BACHSTEZ aufzuklären. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 1974—76. 17/9. 1930. New Haven [Connecticut], Yale Univ.) OSTERTAG.

Yasuhiko Asahina und **Sokichi Nakanishi**, *Über Dimethoxy-2,4-dioxychinoline.* Vom Vanillin aus wurden 6- u. 2-Nitro-3,4-dimethoxybenzoesäure dargestellt. — *6-Nitro-3,4-dimethoxybenzoylchlorid.* Säure mit PCl_5 auf 70° erwärmen, $POCl_3$ im Vakuum abdest., Prod. abpressen, über KOH stehen lassen. Gelbe Prismen, F. ca. 130°. — *6-Nitro-3,4-dimethoxybenzoylmalonsäurediäthylester.* Voriges u. Malonester in Bzl. lösen, bei 110—120° getrocknetes C_2H_5ONa zugeben, nach erfolgtem Umsatz mit W. verd., wss. Lsg. ansäuern, ausäthern. Bräunliches Öl, mit $FeCl_3$ in A. tiefrot. — *2,4-Dioxy-6,7-dimethoxychinolin*, $C_{11}H_{11}O_4N$. Voriges in A. mit Sn u. konz. HCl 1 Tag stehen lassen, 7 Stdn. kochen, zur Sirupdicke eindampfen, mit etwas W. verd., Doppelsalz in A. + verd. HCl mit H_2S sättigen, Filtrat verdampfen. Nadeln aus A., oberhalb 320° nicht geschm. *Nitrosoderiv.*, dunkelrot, F. gegen 266° (Zers.), wl. — *2-Nitro-3,4-dimethoxybenzoylchlorid.* Wie oben. Prismen aus Lg., F. 78°. — *2-Nitro-3,4-dimethoxybenzoylmalonsäurediäthylester*, $C_{16}H_{19}O_9N$. Wie oben, aber in Ä. Prismen aus A., F. 108—110°, mit $FeCl_3$ in A. rot. — *2,4-Dioxy-7,8-dimethoxychinolin*, $C_{11}H_{11}O_4N$. Wie oben. Nadeln aus HCl-haltigem A., F. 250°, ident. mit dem Abbauprod. des Skimmianins (nachst. Ref.). *Nitrosoderiv.*, $C_{11}H_{10}O_5N_2$, violettrote Nadeln aus Eg., Zers. 248°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 2057—59. 17/9. 1930. Tokyo, Univ.) LB.

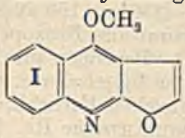
Yasuhiko Asahina und **Mototaro Inubuse**, *Über Skimmianin.* Vff. haben die Unters. von HONDA (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **52** [1904]. 68) über das Alkaloid von Skimmia japonica nachgeprüft. Das erhaltene *Skimmianin* besaß die angegebenen Eigg., aber eine andere Zus., nämlich $C_{14}H_{13}O_4N$. Da es $3OCH_3$ enthält u. durch CH_3J (Rohr, 100°) analog dem Dictamnin (nachst. Ref.) in ein isomeres *Isoskimmianin* mit nur $2\ OCH_3$ übergeführt wird, lag die Annahme nahe, daß es ein Dimethoxyderiv. des Dictamnins darstellt. Zudem fallen die Absorptionsspektren beider Basen fast zusammen. Skimmianin enthält weder OH noch CO u. liefert, mit $KMnO_4$ oxydiert, einen Aldehyd $C_{13}H_{13}O_5N$, *Skimmianal*, u. die zugehörige Säure $C_{13}H_{13}O_6N$, *Skimmianinsäure*, welche zu einer Verb. $C_{11}H_{11}O_4N$ abgebaut wurde. Andererseits führt die Entmethylierung des Isoskimmianins zu einer *Dioxyverb.* $C_{12}H_9O_4N$, deren alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ grün u. auf Zusatz von Soda weinrot gefärbt wird, ein Zeichen, daß sich die 2 OH (bzw. OCH_3) im Benzolkern des Mol. in o-Stellung befinden. In der Tat hat sich Verb. $C_{11}H_{11}O_4N$ als ident. mit synthetisiertem *2,4-Dioxy-7,8-dimethoxychinolin* erwiesen (vgl. vorst. Ref.). Daher erteilen Vff. dem Skimmianin Formel I u. der Skimmianinsäure Formel II.

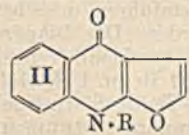


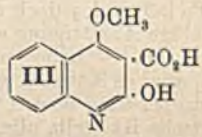


Versuche. Aus den Blättern wurden durch Extraktion mit A. außer I noch *Umbelliferon* (F. 222°), ein mit W.-Dampf flüchtiges Öl u. *Palmitinsäure* isoliert. Im großen erfolgte die Isolierung von I wie beim Dictamnin (nachst. Ref.); nur wurde das Chlf. durch Ä. ersetzt. Auch hier wurde das N-freie Prod. von F. 120° erhalten. — *Skimmianin*, $C_{14}H_{13}O_4N$ (I), aus A. fast farbloses krystallin. Pulver, bei langsamer Ausscheidung hellgelbliche, derbe Säulen, F. 176°, schwach bas., Salze durch W. hydrolysiert. *Pikrat*, $C_{20}H_{16}O_{11}N_4$, gelbe Prismen aus A., F. 195—197° (Zers.). — *Isoskimmianin*, $C_{14}H_{13}O_4N$, Naeln aus verd. A., F. 185°. — *Verb.* $C_{12}H_9O_4N$. Aus vorigem mit sd. HBr-Eg. Nadeln aus A., F. 218°. *Diacetylderiv.*, $C_{16}H_{13}O_6N$, Nadeln aus A., F. 183°. — *Skimmianal*, $C_{13}H_{13}O_5N$. Oxydation von I wie im nachst. Ref. Nadeln aus A., F. 238°, unl. in k., l. in w. Lauge. *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{19}O_4N_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 210°. — *Skimmianinsäure*, $C_{13}H_{13}O_6N$ (II), Nadeln aus Eg., F. 248°, meist swl. — *2,4-Dioxy-7,8-dimethoxychinolin*, $C_{11}H_{11}O_4N$. Durch ca. 2-std. Kochen von II mit 30%ig. HCl. Prismen aus verd. A., F. 250°, ll. in Alkalicarbonat. — *Nitrosoderiv.*, $C_{11}H_{10}O_5N_2$. In KOH-Lsg. mit $NaNO_2$ u. verd. H_2SO_4 unter Eiskühlung. Gelbrote Nadeln aus Eg., F. 247° (Zers.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 2052—56. 17/9. 1930.) LINDENBAUM.

Yasuhiko Asahina, Tatsuo Ohta und **Mototaro Inubuse**, *Über das Alkaloid von Skimmia repens, Nakai.* Aus genannter Rutacee erhielten Vff. nicht das von HONDA in Skimmia japonica entdeckte Skimmianin, sondern eine Base $C_{12}H_9O_2N$, deren Eigg. mit denen des von THOMS (C. **1923**. III. 1029) aus europäischer Dictamnuswurzel isolierten *Dictamnins* ($C_{12}H_{11}O_2N$) übereinstimmten. Ein (mit **T. Murai**) aus korean. Dictamnuswurzel isoliertes Dictamnin erwies sich in der Tat als mit obiger Base ident. Vff. fanden, wie THOMS, 1 OCH_3. Durch sd. CH_3J wird Dictamnin nicht verändert. Erhitzt man es aber damit im Rohr 4 Stdn. auf ca. 80°, so entsteht eine isomere Verb., *Isodictamnin* genannt, in welcher kein OCH_3 nachweisbar ist. Desgleichen erhält man mit C_2H_5J bei 100° ein *Isohomodictamnin*, welches kein OC_2H_5 enthält. Das erinnert an die Isomerisierung von Alkoxychinolinen zu N-Alkylchinolonen. — Durch $KMnO_4$ wird Dictamnin zu einem Aldehyd $C_{11}H_9O_3N$, *Dictamnal*, u. zu einer Säure $C_{11}H_9O_4N$, *Dictamninsäure*, oxydiert. Diese liefert, mit HHal erhitzt, *2,4-Dioxychinolin*. Da Dictamninsäure nicht mit synthetisierter *2-Methoxy-4-oxychinolin-3-carbonsäure* ident. war, muß sie *2-Oxy-4-methoxychinolin-3-carbonsäure* (III) sein. Da ferner im Dictamnin weder OH noch CO nachweisbar ist, dürfte 1 O ätherartig gebunden sein. Vff. schlagen daher Formel I vor. Isodictamnin erhält dann Formel II (R = CH_3). — Erhitzt man I mit Benzoylchlorid u. Benzoesäureanhydrid, so entsteht unter CH_3Cl-Abspaltung II (R = $CO \cdot C_6H_5$), daraus durch Verseifen *Nordictamnin* (R = H), welches auch direkt durch Entmethylierung von I erhältlich ist.







Versuhe. Blätter mit 10%ig. Soda durchnäßt, mit Petroleum bei 50° verrührt, letztere Lsg. mit 5%ig. HCl ausgeschüttelt, HCl-Lsg. ausgeäthert, mit Soda alkalisiert, mit Chlf. ausgeschüttelt. Aus dem Ä.-Extrakt wurde ein N-freies Prod. isoliert, Nadeln aus W., F. 120°. — *Dictamnin*, $C_{12}H_9O_2N$ (I), Prismen aus A., F. 132 bis 133°, unl. in W., opt.-inakt. *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{10}O_2NCl$, Nadeln aus A., F. gegen 170° (Zers.), durch h. W. dissoziiert. *Pikrat*, $C_{18}H_{12}O_9N_4$, gelbe Prismen aus A., F. 163°. — *Isodictamnin*, $C_{12}H_9O_2N$ (II, R = CH_3), Nadeln aus W., F. 188°, am Licht gelb bis bräunlich, in A. schwach blauviolett fluorescierend. — *Isohomodictamnin*, $C_{13}H_{11}O_2N$, Nadeln mit 3 H_2O aus verd. A., nach Trocknen im Vakuum mit $^1/_2$ H_2O, dann F. 143°, nach Erhitzen im Vakuum wasserfrei, F. gegen 150°. — *N-Benzoylnordictamnin*, $C_{18}H_{11}O_3N$ (II, R = $CO \cdot C_6H_5$). Gleiche Mengen der Komponenten $1^1/_2$ Stdn. auf 130—135°, dann in 5 Stdn. bis auf 160° erhitzen, mit w. Soda waschen, mit Ä. verreiben. Nadeln aus A., F. 165°. — *Nordictamnin*, $C_{11}H_7O_2N$ (II, R = H). 1. Aus vorigem mit sd. wss.-alkoh. KOH. 2. Aus I mit HBr-Eg. (120—130°, 5 Stdn.), nach Zusatz von W. mit Soda alkalisieren, Filtrat ansäuern. Nadeln aus verd. A., F. 249°. Liefert mit $(CH_3)_2SO_4$ u. Alkali II (R = CH_3). — *Dictamnal*, $C_{11}H_9O_3N$. Aus 5 g I u. 11 g $KMnO_4$ in sd. Aceton, Filtrat verdampfen. Nadeln aus A., F. 259—260°, langsam l. in Lauge. *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{15}O_2N_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 228°. — *Dictamninsäure*, $C_{11}H_9O_4N$ (III). Aus dem MnO_2-Schlamm durch Ausziehen mit Soda, ferner durch weitere Oxydation des vorigen. Nadeln aus Eg., F. 260° (Zers.), meist swl. Keine Färbung mit $FeCl_3$. — *2,4-Dioxychinolin*, $C_9H_7O_2N$. Aus III mit HBr-Eg. bei 120—150° im CO_2-Strom oder einfacher durch 2-std. Kochen mit 30%ig. HCl. Nadeln aus HCl-haltigem A., bis 320° nicht geschm. — *Nitrosoderiv.*, $C_9H_6O_3N_2$. In NaOH-Lsg. mit $NaNO_2$ u. H_2SO_4 unter Kühlung. Orangerote Nadeln aus A., F. 208° (Zers.). — *2,4-Dichlorchinolin*, $C_9H_5NCl_2$. Aus vorvorigem mit PCl_5 (135—140°, 3 Stdn.). Nadeln aus 30%ig. A., F. 68°. — *2-Methoxy-4-oxychinolin-3-carbonsäure*, $C_{11}H_9O_4N$. Absol. alkoh. Lsg. von 5 g o-Nitrobenzoylmalonsäuredimethylester mit 14 g granuliertem Zn versetzen, HCl bis zur Lsg. des Zn einleiten, Filtrat mit Dicarbonat neutralisieren, mit Essigsäure ansäuern, Ester in 5%ig. methylalkoh. KOH über Nacht stehen lassen, mit Essigsäure fällen. Nadeln aus Bzl. u. A., F. 225°. Mit $FeCl_3$ in A. tief violettrot. — Nach Verss. von **Ogata** ist I weniger giftig, als THOMS angibt. Letale Dosis pro g Maus mindestens 0,7 mg, pro g Frosch 0,35 mg Hydrochlorid (in wss. Emulsion). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 2045—51. 17/9. 1930.) LINDENBAUM.

H. Hérissey und **J. Cheymol**, *Das Viciosid.* Das bereits von RITTHAUSEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29** [1896]. 2108 u. früher) aus den Körnern der Wicke isolierte

Viciosid (Glucosid) wird der Hydrolyse mit H_2SO_4 u. Emulsin unterworfen. Hierbei geht das Drehungsvermögen ($[\alpha]_D$ = —11,93°, —12,64°) merklich zurück, doch bleibt es links. Die Hydrolyse liefert 57—60% Red.-Prod. (bezogen auf Glucose). Aus der hydrolysierten Lsg. läßt sich ein Zucker isolieren, welcher alle Eigg. der d-Glucose aufweist ($[\alpha]_D$ = +52,46°, Mutarotation). Die von Ritthausen bei der Hydrolyse angenommene Bldg. von Galaktose konnte nicht nachgewiesen werden. (Compt. rend. Acad. Sciences **191**. 387—89. 25/8. 1930.) W. Schultze.

A. Windaus und **R. Tschesche**, *Über das sogenannte „Isocholesterin" des Wollfettes.* Das von Schulze (1872) im Wollfett neben Cholesterin entdeckte *„Isocholesterin"* unterscheidet sich von den typ. Sterinen durch seine Unfähigkeit, sich mit Digitonin zu verbinden, u. ähnelt darin den Photoisomerisierungsprodd. des Ergosterins. Es könnte vielleicht zum Cholesterin in demselben Verhältnis stehen wie Vitamin D zu Ergosterin. Vff. haben größere Mengen „Isocholesterin" nach dem Verf. von Lifschütz u. Vietmeyer (C. **1926**. II. 1287) dargestellt u. gefunden, daß es nicht einheitlich ist. Nach 20-maligem Krystallisieren des Acetats aus Essigester wurde ein wl. u. ein ll. Acetat erhalten. Den dem ersteren zugrunde liegenden Alkohol nennen Vff. *Agnosterin*, während sie für den zweiten Alkohol den von Drummond u. Baker (C. **1930**. I. 143) für „Isocholesterin" vorgeschlagenen Namen *Lanosterin* beibehalten. Aus dem Vergleich der Drehwerte läßt sich der Geh. des „Isocholesterins" an Agnosterin auf 6—8% schätzen. — Agnosterin hat Zus. $C_{30}H_{48}O$. Benzopersäure weist $\frac{\equiv}{3}$ nach. Es läßt sich jedoch nur 1 H_2 einführen, u. selbst bei 100—150° u. 150 at konnte keine völlige Absättigung erzielt werden. Das *Dihydroderiv.* nimmt aus Benzopersäure noch 2 O auf. — Lanosterin hat wahrscheinlich Zus. $C_{30}H_{50}O$. Benzopersäure weist $\frac{\equiv}{2}$ nach, aber es läßt sich wieder nur 1 Br_2 u. 1 H_2 einführen. Das *Dihydroderiv.* nimmt aus Benzopersäure noch 1 O auf. — Beide Sterine geben die gleichen Farbrkk.: Salkowskische Rk. gelb, allmählich braunrot; Liebermann-Burchardsche Rk. braunrot, grüne Fluorescenz. — Obige Annahme, daß „Isocholesterin" ein Umlagerungsprod. des Cholesterins sein könnte, ist also unhaltbar.

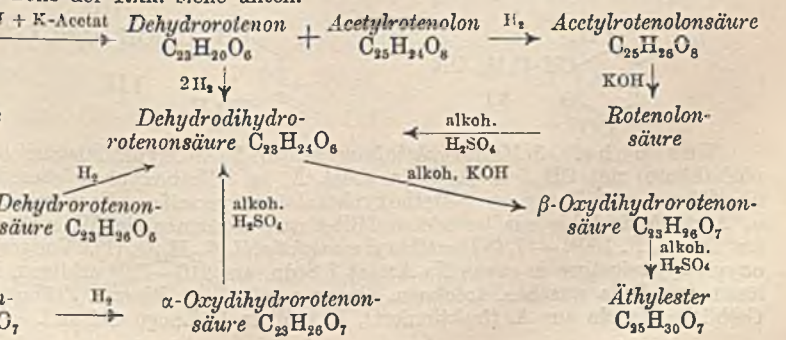
Versuche. *„Isocholesterin"*, F. 137—139°, $[\alpha]_D^{18}$ = +60,5° in Chlf. — *Acetat.* Mit Acetanhydrid (W.-Bad). F. 119—120°. — *Agnosterylacetat*, $C_{32}H_{50}O_2$, derbe Nadeln aus Essigester, F. 173—174°, $[\alpha]_D^{19}$ = +90,3° in Chlf. — *Agnosterin*, $C_{30}H_{48}O$. Mit h. alkoh. KOH, mit W. gefällt. Nädelchen aus A., F. 162°, $[\alpha]_D^{19}$ = +70,4° in Chlf. — *Bromacetat*, $C_{32}H_{49}O_2Br$. Mit Bromacetanhydrid u. Na-Bromacetat (W.-Bad), mit CH_3OH gefällt. Blättchen aus Aceton, F. 130—131°, $[\alpha]_D^{20}$ = +78,3° in Chlf. — *Benzoat*, $C_{37}H_{52}O_2$. Mit Benzoesäureanhydrid bei 130°. Nadelbüschel aus Essigester, F. 203°, $[\alpha]_D^{17}$ = +103,3° in Chlf. — *α-Dihydroagnosterylacetat*, $C_{32}H_{52}O_2$. Durch Hydrieren obigen Acetats in Eg. mit Pt (PtO_2, vor Zugabe reduziert) bei 70°. Blättchen aus Essigester, F. 162—163°, $[\alpha]_D^{17}$ = +84,4° in Chlf. — *α-Dihydroagnosterin*, $C_{30}H_{50}O$. Mit h. alkoh. KOH. Nadelbüschel aus A.-CH_3OH, F. 147—148°, $[\alpha]_D^{17}$ = +60,9° in Chlf. Fällt nicht mit Digitonin. — *β-Dihydroagnosterylacetat*, $C_{32}H_{52}O_2$. Durch Hydrieren wie oben, aber unter Zusatz einiger Tropfen konz. HCl. Blättchen aus Aceton u. A., F. 133°, $[\alpha]_D^{17}$ = +48,9° in Chlf. — *β-Dihydroagnosterin*, $C_{30}H_{50}O$, Nadelbüschel aus A.-CH_3OH, F. 141—142°, $[\alpha]_D^{18}$ = +36,6° in Chlf. Fällt nicht mit Digitonin. — *Lanosterylacetat*, $C_{32}H_{52}O_2$. Reinigung über das Benzoat. Nädelchen aus Aceton, A. oder Essigester, F. 113—114°, $[\alpha]_D^{17}$ = +56,2° in Chlf. — *Dibromid*, $C_{32}H_{52}O_2Br_2$. In Ä. mit Br-Eg.-Lsg. unter Eiskühlung, mit CH_3OH gefällt. Nadelbüschel aus Aceton, F. 160—162°, $[\alpha]_D^{19}$ = +32,3° in Chlf. — *Lanosterin*, $C_{30}H_{50}O$, Nädelchen aus A.-CH_3OH, F. 140—141°, $[\alpha]_D^{17}$ = +58,0° in Chlf., $Kp._{0,1}$ ca. 240° unzers. Fällt nicht mit Digitonin. Beständig gegen Na in A. u. gegen C_2H_5ONa bei 200°. — *Bromacetat*, $C_{32}H_{51}O_2Br$, Nädelchen aus Aceton, F. 99—101°, $[\alpha]_D^{16}$ = +52,7° in Chlf. — *β-Jodpropionat*, $C_{33}H_{53}O_2J$. Mit β-Jodpropionsäure im CO_2-Strom bei 100° (8 Stdn.), mit CH_3OH gefällt. Nadeln aus Aceton, F. 120°, $[\alpha]_D^{18}$ = +42,2° in Chlf. — *Benzoat*, $C_{37}H_{54}O_2$, Nadelbüschel aus Essigester, F. 191,5°, $[\alpha]_D^{16}$ = +74,5° in Chlf. — *α-Dihydrolanosterylacetat*, $C_{32}H_{54}O_2$, Nadeln aus Aceton, Essigester oder A., F. 118 bis 120°, $[\alpha]_D^{17}$ = +52,9° in Chlf. — *α-Dihydrolanosterin*, $C_{30}H_{52}O$, Nadelbüschel aus A.-CH_3OH, F. 149—150°, $[\alpha]_D^{18}$ = +51,9° in Chlf. (Ztschr. physiol. Chem. **190**. 51 bis 61. 25/7. 1930. Göttingen, Univ.) Lindenbaum.

Max Bergmann, *Zur Kenntnis der Eiweißbausteine und ihrer enzymatischen Umwandlungen.* Vf. bespricht seine Modellverss., in denen durch bestimmte chem. Eingriffe die Bindungsverhältnisse von Aminosäuren verschoben u. diese dadurch zu den gleichen Rkk. aktiviert werden können, wie sie unter der Einw. von Fermenten

im Stoffwechsel auftreten. (Naturwiss. **18**. 465—68. 16/5. 1930. Dresden, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Lederforsch.) SCHWEITZER.

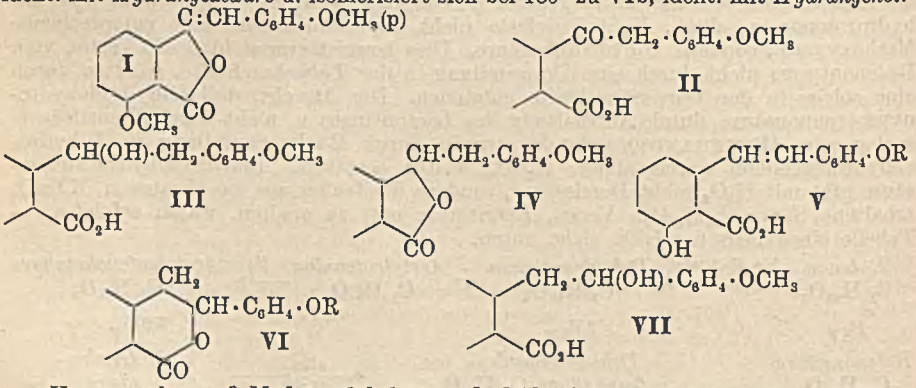
I. S. Jaitschnikow, *Die Verseifung des Albumins durch Säuren und Alkalien.* (Vgl. C. **1929**. II. 1015.) Je 1 g reines Ovalbumin wurden mit $^1/_5$-n. u. n. H_2SO_4 u. $^1/_5$-n. u. n. NaOH bei 37 u. 100° 1, 4 u. 9 Stdn. verseift. Bestimmt wurden Proteine, Peptone, Ammoniak, Amide u. Basen u. die Resultate tabellar. zusammengestellt. Alkali hydrolysiert bei 100° energischer als Säure, Erhöhung der Temp. wirkt stärker als Erhöhung der Konz. Bzgl. der komplizierten graph. Auswertung der Resultate muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **62**. 693—702. 1930.) TAUBE.

F. B. La Forge und **L. E. Smith**, *Rotenon.* VIII. *Isomere Oxysäuren und ihre Beziehung zu Dehydrorotenon.* (VII. vgl. HALLER u. LA FORGE, C. **1930**. II. 2138.) Dehydrorotenon geht durch Behandlung mit alkoh. KOH in eine Dioxymonocarbonsäure über; hierbei wird 1 H_2O an die für die Dehydroverbb. charakterist. Doppelbindung, ein zweites H_2O an die Lactongruppe angelagert. Die durch katalyt. Hydrierung von Dehydrorotenon entstehende Dehydrodihydrorotenonsäure wird ihrerseits in eine Oxysäure umgelagert, die dieselbe Gruppierung —CO—C(OH)·CH_2·CO_2H oder —CO — CH·CH(OH)·CO_2H enthält wie die Dioxymonocarbonsäure aus Dehydrorotenon. Beide Säuren geben bei der Oxydation Derrissäure. — Die Dehydroderivv. entstehen aus Oxyverbb. vom Typ des Rotenolons (C. **1930**. I. 3061) durch Abspaltung von W. Diese Rk. läßt sich leicht durch Kochen der Oxyverbb. oder ihrer Acetate mit alkoh. H_2SO_4 bewerkstelligen; sie erfolgt nicht bei Derrissäure oder bei den Oxysäuren, aus denen Derrissäure erhalten wurde. Die Stellung des OH muß also in diesen Säuren anders sein als im Rotenolon. Nimmt man an, daß die Oxysäuren durch Anlagerung von W. an Dehydrodihydrorotenonsäure mit der Gruppierung -OC·$\overset{(a)}{C}$R:$\overset{(b)}{C}$H·CO_2H entstehen, so bestehen mehrere Möglichkeiten. Tritt OH an das C-Atom (a), so entsteht e i n asymm. C-Atom, tritt es an (b), so entstehen deren zwei; durch das im Rest R enthaltene Asymmetriezentrum vermehren sich die Möglichkeiten auf 2 bzw. 4. Es werden nun 2 Dihydrooxyrotenonsäuren beschrieben, die mit der aus Dehydrodihydrorotenonsäure u. alkoh. KOH entstehenden isomer sind. Diese Säuren werden durch alkoh. H_2SO_4 in Dehydrodihydrorotenonsäure umgewandelt. Es ist noch nicht möglich, die Stellung des OH in den Säuren genau festzulegen; der Bequemlichkeit halber werden die leicht W. abspaltenden als α-, die kein W. abspaltenden als β-Säuren bezeichnet. — Bei der Oxydation einiger Rotenonderivv. mit alkal. H_2O_2-Lsg. wurden ziemlich unerwartete Resultate gefunden. Dihydrodehydrooxyrotenonsäure (aus Dihydrorotenon u. alkoh. H_2SO_4) lieferte nicht Derrissäure oder eine entsprechende Methoxyverb., sondern Dihydrotubasäure. Dies beweist erneut, daß die Verbb. vom Rotenontypus nicht durch eine Umwandlung in der Tubasäurehälfte, sondern durch eine solche in der Derrissäurehälfte entstehen. Die Ansicht, daß Dihydrodehydrooxyrotenononsäure durch Aufspaltung des Lactonringes u. nicht durch Benzilsäureumlagerung (BUTENANDT) entsteht, wurde durch Rückverwandlung in Dihydrodehydrorotenonon durch alkoh. H_2SO_4 weiter bestätigt. Dehydrodihydrorotenonsäure gibt mit H_2O_2 nicht Derrissäure, sondern die früher aus Derrissäure u. $KMnO_4$ erhaltene Säure $C_{11}H_{12}O_7$. Verss., *Derrissäure* opt. zu spalten, waren erfolglos. — Tabelle eines Teils der Rkk. siehe unten.



Versuche. *β-Dihydrooxyrotenonsäure*, $C_{23}H_{26}O_7$. Aus Dehydrodihydrorotenonsäure durch Kochen mit alkoh. KOH u. Zinkstaub. Krystalle aus verd. A., F. 198°. Oxydation mit alkal. H_2O_2 liefert *Derrissäure*, F. 170°. — *Acetyl-α-dihydrorotenolonsäure, Acetyl-α-dihydrooxyrotenononsäure*, $C_{25}H_{28}O_8$. Aus Acetylrotenolon mit H_2 u. PtO_2 in Essigester, F. 210—214° (Zers.). Daneben entsteht *Acetyldihydrorotenolon*, F. 189°. — *Dihydrorotenolonsäure, α-Dihydrooxyrotenonsäure.* Aus Acetyldihydrorotenolonsäure oder (weniger gut) aus Rotenolon durch Verseifung mit alkoh. KOH. Sll. außer in W. u. PAe., ließ sich nicht umkrystallisieren. Gibt mit alkoh. H_2SO_4 Dehydrodihydrorotenonsäure. — Oxydation von *Rotenonsäure* mit H_2O_2 in KOH gibt *Dehydrorotenonsäure*, $C_{23}H_{22}O_6$ (gelbe Krystalle aus Methanol, F. 225°) u. eine *Oxyrotenonsäure*, $C_{23}H_{24}O_7$ (Krystalle aus verd. Methanol, F. 137°). — *Isomere α-Dihydrooxyrotenonsäure*, $C_{23}H_{26}O_7$. Aus α-Oxyrotenonsäure u. H_2 + Pt in Essigester. Krystalle aus verd. A., F. 132°. Gibt mit alkoh. H_2SO_4 *Dehydrorotenonsäure* (F. 225 bis 227°) u. eine bei 275° schm. Substanz. — *Dehydrodihydrorotenonsäure.* Aus Dehydrorotenonsäure u. H_2 + Pt. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 221°. Indices: n_α = 1,470, n_β = 1,690, n_γ = 1,737. — *Dihydrodioxyrotenonsäure* gibt mit H_2O_2 in KOH *Dihydrotubasäure* (Krystalle aus verd. Methanol, F. 167°). Oxydation von *Dehydrodihydrorotenonsäure* mit alkal. H_2O_2 liefert die *Säure* $C_{11}H_{12}O_7$, Krystalle aus A., F. 262° [Zers.]. — *Dihydrorotenon*, $C_{23}H_{20}O_7$. Aus Dehydrodihydrorotenononsäure beim Kochen mit Eg. Gelbe Krystalle, F. 288°. — Es ist zu beachten, daß bei früher als *Dehydroverbb.* bezeichneten Prodd. aus Dehydrorotenonderivv., die sich jetzt als Rotenononabkömmlinge erkannt sind, das Präfix Dehydro nicht mehr angewandt wird. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 3603—09. Sept. 1930. Washington, D. C. Bureau of Chemistry and Soils.) OSTERTAG.

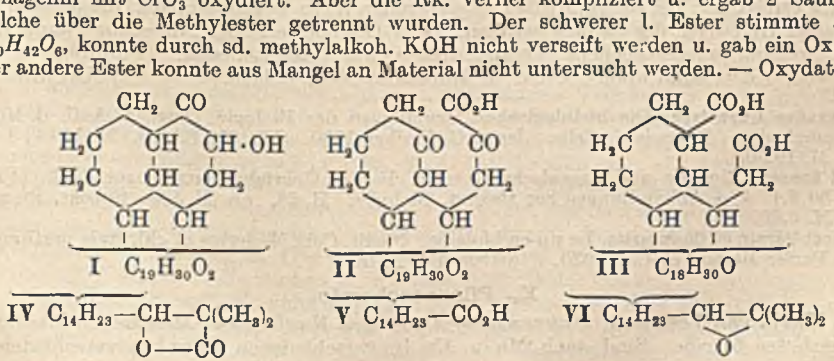
Yasuhiko Asahina und **Juntaro Asano**, *Über die Konstitution des Hydrangenols und Phyllodulcins.* III. *Synthese des Hydrangenols.* (II. vgl. C. **1930**. I. 1947.) Nach dem GABRIELschen Verf. mit sehr geringer Ausbeute erhaltenes I wurde in alkal. Lsg. zu IV reduziert (Zwischenstufen II u. III). IV ist nicht ident. mit Hydrangenoldimethyläther. Durch Verschmelzen von IV mit KOH im Vakuum entsteht Va (R = CH_3), ident. mit *Monomethyläthernydrangeasäure*, welche durch kurzes Erhitzen auf 180° zu VIa (R = CH_3) isomerisiert wird, ident. mit *Hydrangenolmonomethyläther.* Die Entmethylierung von IV, Va u. VIa gelingt nicht mit HHal wegen völliger Verharzung, wohl aber durch Erhitzen mit Alkali im Vakuum. Man erhält ein Gemisch von Va u. Vb (R = H) u. daraus durch Erhitzen ein Gemisch VIa u. VIb (R = H). Trennung durch Lösen in Lauge, wodurch VIa in VII, VIb in Vb übergeht, u. Wiederansäuern, wodurch nur VII wieder zu VIa lactonisiert u. somit sodaunl. wird. Vb ist ident. mit *Hydrangeasäure* u. isomerisiert sich bei 180° zu VIb, ident. mit *Hydrangenol.*



Versuche. *3-Methoxyphthalsäureanhydrid.* 3-Oxyphthalsäure (aus 3-Nitrophthalsäure) mit CH_3J u. Ag_2O in absol. Ä. in 3-Methoxyphthalsäuredimethylester überführen, mit Lauge zu 3-Methoxyphthalsäure verseifen, diese mit Acetylchlorid u. Acetanhydrid bis zur beendeten HCl-Entw. erwärmen, in W. gießen. Krystalle aus Toluol, F. 160°. — *7,4'-Dimethoxybenzalphthalid*, $C_{17}H_{14}O_4$ (I). Voriges mit p-Methoxyphenylessigsäure u. etwas Na-Acetat 7 Stdn. auf 210—220° erhitzen, in Essigester lösen, mit Soda waschen, trocknen, einengen, absol. A. bis zur Trübung eintropfen. Gelbliche Nadeln aus A. (fraktioniert), F. 183°, in h. Lauge tiefrot l. — *7,4'-Dimeth-*

oxybenzylphthalid, $C_{17}H_{16}O_4$ (IV). I in h. 2%ig. methylalkoh. KOH lösen, mit W. verd., Na-Amalgam bis zur Entfärbung zugeben, ansäuern, mit Chlf. extrahieren. Prismen aus A., F. 108°. — *Monomethylätherhydrangeasäure* oder *3-Oxy-4'-methoxystilben-2-carbonsäure*, $C_{16}H_{14}O_4$ (Va). 1 g IV mit 10 ccm 10%ig. methylalkoh. KOH erhitzen, bis Probe in W. l., verdampfen, im Vakuum 1 Stde. auf 180—200° erhitzen, in W. lösen, mit Säure fällen. Blättchen aus 40%ig. A., F. gegen 150°. Mit $FeCl_3$ blauviolett. Liefert mit Diazomethan den *Dimethyläthermethylester*, F. 108°. — *Hydrangenolmonomethyläther* oder *8-Oxy-3-[p-methoxyphenyl]-3,4-dihydroisocumarin* (VIa), Blättchen aus A., F. 123°. — *Hydrangeasäure* oder *3,4'-Dioxystilben-2-carbonsäure*, $C_{15}H_{12}O_4$ (Vb). Lsg. von 1 g Va in 10 ccm 10%ig. methylalkoh. KOH verdampfen, im Vakuum 20 Stdn. auf 220—230° erhitzen, in W. lösen, ansäuern, ausäthern, Ä.-Rückstand auf 180° erhitzen, in Essigester lösen, mit Soda waschen, verdampfen, in w. verd. KOH lösen, ansäuern, nach Erkalten mit Soda alkalisieren, ausäthern, alkal. Lsg. mit Säure fällen. Hellgelbe Blättchen aus verd. A. — *Hydrangenol* oder *8-Oxy-3-[p-oxyphenyl]-3,4-dihydroisocumarin*, $C_{15}H_{12}O_4$ (VIb), Blättchen aus A., F. 181°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 2059—63. 17/9. 1930. Tokyo, Univ.) LINDENBAUM.

E. Wedekind und **W. Schicke**, *Über Githagosäure und Githagonolsäure. Versuche zum Abbau des Githagenins.* 3. Mitt. *über die Bestandteile des Kornradesamens.* (2. vgl. C. **1929**. I. 2994.) Auf Grund der weiteren Unterss. wird für *Githagenin* die vorläufige Formel I (CO u. CH·OH in α-Stellung) u. demnach für *Githaginsäure* Formel II bevorzugt. — Oxydation von I mit $KMnO_4$ ergab eine zweibas. Säure $C_{28}H_{44}O_5$, welche *Githagosäure* genannt wird u. durch den Methylester charakterisiert wurde. Das 5. O-Atom scheint ätherartig gebunden zu sein, da OH oder CO nicht nachweisbar war. Für die Säure wird Formel III vorgeschlagen; der Lactonring von I ist unter Verlust des CO in einen Oxydring übergegangen. Bei der 1,6-Stellung der beiden CO_2H sollte sich III in ein cycl. Keton überführen lassen. Tatsächlich wurde mit Acetanhydrid ein in NaOH unl. Prod. erhalten, dessen geringe Menge jedoch zur näheren Unters. nicht ausreichte. — Die Alkalischmelze von I unter den von BRANDL (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **59** [1908]. 245) angegebenen Bedingungen führte zu einer Säure $C_{25}H_{38}O_4,H_2O$ mit sehr fest haftendem Krystallwasser, welche Vff. *Githagonolsäure* nennen. Dieselbe lieferte einen Monomethylester u. ein Monoacetylderiv., dieses wieder einen Monomethylester. Die Säure, welche wahrscheinlich mit der von BRANDL erhaltenen ident. ist, ist demnach eine Monooxymonocarbonsäure. Die Funktion des 4. O-Atoms ist noch unbekannt; CO war nicht nachweisbar. Die Lactongruppe des I ist nicht mehr vorhanden. Vff. sind der Ansicht, daß die 4 C, welche die Githagonolsäure weniger enthält als I, aus einer den Lactonring enthaltenden Seitenkette abgespalten worden sind, u. erweitern demgemäß Formel I zu IV (oberer Teil fortgelassen). Githagonolsäure erhält dann Formel V (Rest wie in I), nach der sie allerdings eine CO-Gruppe enthalten würde. Weshalb diese nicht nachweisbar ist, läßt sich noch nicht sagen. — Formel III wäre, entsprechend obigen Darlegungen, zu VI aufzulösen. — V wurde auch bei einer anderen Rk. des I aufgefunden. Beim Umkrystallisieren des aus wss. Essigsäure krystallin erhaltenen Acetylgithagenins aus Bzl. (vgl. 2. Mitt.) blieb ein unl. Rückstand, der sich als *Acetylgithagonolsäure* erwies, denn er lieferte mit sd. methylalkoh. KOH V u. mit Diazomethan den Methylester der acetylierten V (vgl. oben). — Um zu entscheiden, ob CO u. CH·OH die in I angenommene oder die umgekehrte Lage einnehmen, wurde Acetylgithagenin mit CrO_3 oxydiert. Aber die Rk. verlief kompliziert u. ergab 2 Säuren, welche über die Methylester getrennt wurden. Der schwerer l. Ester stimmte auf $C_{29}H_{42}O_6$, konnte durch sd. methylalkoh. KOH nicht verseift werden u. gab ein Oxim. Der andere Ester konnte aus Mangel an Material nicht untersucht werden. — Oxydation



von III (VI) mit CrO_3 führte zu einer *Dicarbonsäure* $C_{24}H_{34}O_6$, welche als Dimethylester isoliert wurde.

Versuche. *Githagosäure*, $C_{28}H_{44}O_5$ (III, VI). I (IV) in Aceton mit $KMnO_4$ (portionsweise) bis zur bleibenden Rötung gekocht, Filtrat u. MnO_2-Nd. mit SO_2 behandelt, ausgeäthert, Ä.-Lsg. mit verd. Soda ausgezogen, Extrakt mit HCl gefällt, ausgeäthert. Aus verd. A. u. wss. Eg. Nadeln, F. 359°, $[\alpha]_D^{19} = +91,6°$ in A. — *Dimethylester*, $C_{30}H_{48}O_5$. Mit Diazomethan. Aus verd. A. u. wss. Eg., F. 247°, $[\alpha]_D^{19} = +77°$ in A. — III (VI) mit Acetanhydrid langsam dest., Rückstand unter 15 mm bis auf ca. 350° erhitzt, wobei ein gelbes Öl überging, dieses in Ä. aufgenommen. Krystalle aus Ä.-A. u. Aceton-A., F. 276°, unl. in NaOH. — *Githagonolsäure*, $C_{25}H_{38}O_4,H_2O$ (V). I (IV) mit KOH u. etwas W. $1^1/_2$ Stdn. auf 160—170° erhitzt, in W. gel., mit verd. H_2SO_4 gefällt, ausgeäthert, wieder mit Soda extrahiert usw. Schneeweiße Nadeldrusen aus h. A. + W., F. 364°. — *Methylester*, $C_{26}H_{40}O_4$, Nadeln aus verd. CH_3OH u. A., F. 234—235°. — *Acetylgithagonolsäure*, $C_{27}H_{40}O_5$. 1. Durch Acetylierung von V. 2. Als Nebenprod. des Acetylgithagenins (vgl. theoret. Teil). Nädelchen aus A. + W., dann verd. Eg., F. 321 bzw. 328°. — *Methylester*, $C_{28}H_{42}O_5$, Nadeln aus verd. A. u. verd. Eg., F. 171°. — *Ester* $C_{29}H_{42}O_6$. Acetylgithagenin mit überschüssigem CrO_3 in Eg. $^1/_2$ Stde. auf 60—70° erwärmt, mit A. reduziert, in W. gegossen, ausgeäthert, mit Soda extrahiert usw., Rohprod. mit Diazomethan verestert. Schillernde Blättchen aus verd. A. u. wss. Eg., F. 279°. *Oxim*, $C_{29}H_{43}O_6N$, Nädelchen aus verd. CH_3OH, F. 222°. — Aus der Mutterlauge des vorigen nach Verdunsten ein anderer Ester, Nädelchen aus verd. CH_3OH u. A., F. 189°. — *Dimethylester* $C_{26}H_{38}O_6$. Aus III (VI) mit CrO_3 in sd. Eg. (am absteigenden Kühler eingetropft), dann wie oben. Nadelrosetten aus verd. A. u. CH_3OH, F. 265°. (Ztschr. physiol. Chem. **190**. 1—14. 25/7. 1930. Hann.-Münden, Forstl. Hochsch.) LINDENBAUM.

E. Biochemie.

J. F. Mc Clendon, *Polarisationskapazität und Widerstand von Salzlösungen, Agar, Erythrocyten, ruhendem und erregtem Muskel und Leber, gemessen mit einer neuen, für elektrische Ströme hoher und niedriger Frequenz bestimmten Wheatstoneschen Brücke.* (Vgl. C. **1928**. I. 372.) Beschreibung einer verbesserten WHEATSTONEschen Brückenanordnung. Die Polarisationskapazität C ändert sich mit der Leitfähigkeit des Elektrolyten u. mit der Frequenz f des Wechselstroms; für *KCl*-Lsgg. ergibt sich beim Auftragen von log C gegen log f in einem gewissen Bereich von f eine Gerade. Zusatz von *Agar* zu KCl-Lsg. veränderte die Kapazität unbedeutend oder gar nicht. Eine lebende Zelle kann bezüglich der elektr. Impedanz dargestellt werden durch eine Kapazität C (Kapazität der Plasmamembran) parallel mit einem Widerstand r (Widerstand der Plasmamembran) u. in Serie mit einem Widerstand R (Widerstand des Zellinnern); C u. r ändern sich mit der Frequenz. Vf. findet für *Rindererythrocyten* bei 100 Perioden $C = 0,05$—$0,013$ Mikrofarad, $r = 324$—$526\ \Omega$ u. $R = 507$—$816\ \Omega$ u. für Pferdeerythrocyten $C = 0,002\ 894$ Mikrofarad, $r = 1632\ \Omega$ u. $R = 596\ \Omega$. Bei in Zuckerlsg. gewaschenen Schweineerythrocyten war $C = 0,0007$ Mikrofarad; $r = 3944\ \Omega$ u. $R = 392\ \Omega$. Die Plasmamembranen der Pferdeerythrocyten sind wahrscheinlich dicker als diejenigen der Rindererythrocyten. Messungen von C, r u. R an Skelett*muskel* ergeben, daß Erregung C scheinbar verdoppelt u. r auf die Hälfte erniedrigt; bei totem Muskel verschwinden diese Veränderungen, die also nicht auf einer Heizwrkg. des Stroms beruhen. *Leber*-Gewebe zeigt bei „Erregung" ähnliche, aber weniger ausgesprochene Veränderungen wie Skelettmuskel. (Protoplasma **7**. 561—82. 1929. Minneapolis, Univ. of Minnesota Med. School.) KRÜGER.

Alexander Gurwitsch, Die histologischen Grundlagen der Biologie. Zugl. 2. Aufl. d. Morphologie u. Biologie d. Zelle. Jena: G. Fischer 1930. (VI, 310 S.) 4°. M. 18.—; Lw. M. 19.50.

Karl Sapper, Biologie und organische Chemie. Berlin: Gebrüder Borntraeger 1930. (VII, 50 S.) 4° = Abhandlungen zur theoret. Biologie. H. 28. nn. M. 5.—; Subskr. Pr. nn. M. 3.80.

Marcel Vérain et Chaumette, Le p_H en biologie. 2e edit. Coll. Médecine et chirurgie pratiques. Paris: Masson et Cie. 1930. (188 S.) Br. 20 fr.

E_2. Pflanzenchemie.

Maria van Leeuwen, *Untersuchungen über den Kupfer- und Mangangehalt einiger pflanzlicher Gewebe.* Sind auch Mn u. Cu in verschiedenen Geweben verschiedener

Pflanzen in sehr wechselnden Mengen vorhanden, so ist doch in jedem Einzelfalle die Cu-Menge u. Mn-Menge fast absolut gleich groß. (Ann. Physiol. Physicochimie biol. **6**. 178—81. 1930. Gent, Univ., physiol. Lab.) OPPENHEIMER.

Regine Kapeller-Adler und **Tibor Csató**, *Über das Auftreten von methylierten Stickstoffverbindungen im Seetang.* Seetang (Fucus vesiculosus u. serratus) enthält in beträchtlichen Mengen Ammoniak, Methylamin u. Trimethylamin in Salzform. Die Mengenverhältnisse dieser Amine wurden bestimmt. (Biochem. Ztschr. **224**. 378—83. 11/8. 1930. Wien, Univ., Inst. f. medizin. Chem.) KOBEL.

Kitsuji Nishida und **Tokuichi Takagi**, *Über Holzpentosan.* I. Mitt. Vf. weist für eine Reihe japan. Bäume nach, daß auch hier ein hoher Pentosangeh. für Laubhölzer kennzeichnend ist. (Cellulose Industry **6**. 32—33. Juli 1930.) FRIEDEMANN.

N. L. Drake und **Joseph R. Spies**, *Mannit aus Haplophyton Cimicidum.* In der auf ihre insekticiden Eigg. untersuchten Pflanze Haplophyton Cimicidum wurde *Mannit* festgestellt, dessen rohe Krystalle ca. 0,75% vom Trockengewicht der Pflanze ausmachten. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 3739. Sept. 1930. College Park, Univ. of Maryland.) BEHRLE.

Mitsunori Wada, *Über Citrullin, eine neue Aminosäure im Preßsaft der Wassermelone, Citrullus vulgaris schrad.* (Biochem. Ztschr. **224**. 420—29. 11/8. 1930. — C. **1930**. II. 254.) LINDENBAUM.

E. P. Clark, *Toxicarin. Ein Bestandteil des südamerikanischen Fischgiftes Cracca (Tephrosia) toxicaria.* (Vgl. C. **1930**. II. 1383.) Vf. hat aus den Wurzeln genannter Pflanze zwei für Fische stark giftige Substanzen isoliert. Das Hauptprod. besitzt Formel $C_{23}H_{22}O_7$, ist opt.-inakt., enthält 1 OH u. 2 OCH_3 u. wird *Toxicarin* genannt. Die andere Substanz wurde wegen zu geringer Menge noch nicht völlig rein erhalten, ist aber nach ihren opt. Eigg. mit einer in den Derris- u. Cubewurzeln aufgefundenen opt.-inakt. *Dimethoxyverb.* $C_{23}H_{22}O_6$ ident. Auch Rotenon besitzt Formel $C_{23}H_{22}O_6$, enthält 2 OCH_3 u. ist ein Fischgift. Da alle drei Substanzen in Derris gefunden worden sind, dürften sie wohl auch strukturell verwandt sein.

Versuche. *Toxicarin*, $C_{23}H_{22}O_7$. Wurzeln mit Ä. erschöpft, Ä.-Rückstand in h. CH_3OH mit NaOH gekocht, abdekantierte Lsg. mit W. verd., angesäuert, mit Chlf. ausgezogen, Extrakt nach Zusatz von CH_3OH eingeengt, Krystalle (F. 200 bis 203°) in h. Chlf. (Kohle) mit sd. A. versetzt, Chlf. weggekocht, dies wiederholt. Grünlichgelbe Platten u. Stäbchen, F. 219° (korr.), $n_\alpha = 1{,}580$, $n_\beta = 1{,}618$, $n_\gamma > 1{,}768$. — *Benzoat*, $C_{30}H_{26}O_8$. Darst. in Pyridin. Nadelrosetten aus A., dann Chlf.-CH_3OH, F. 202° (korr.), $n_\alpha = 1{,}590$, $n_\gamma = 1{,}702$. — *Verb.* $C_{23}H_{22}O_6$. Mutterlaugen des Toxicarins verdampft, Prod. mehrmals aus A. umkrystallisiert. Hell grünlichgelbe Stäbchen, F. 173°, $n_\alpha = 1{,}570$, $n_\beta = 1{,}590$, $n_\gamma > 1{,}739$. — Bei einer Verdünnung von 1 : 20 000 000 u. 27° werden Goldfische von 2 g Gewicht durch Toxicarin in $4^1/_2$, durch Verb. $C_{23}H_{22}O_6$ in 3, durch Rotenon in $2^1/_4$ Stdn. getötet. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2461—64. Juni 1930. Washington, Bureau of Chem. and Soils.) LINDENBAUM.

T. Kariyone und **T. Sato**, *Über die giftigen Bestandteile von Coriaria japonica, A. Gray.* II. (I. vgl. C. **1930**. I. 3317.) Vff. haben die Identität der l. c. erwähnten Substanz von F. 212—213° mit *Tutin* durch Vergleich mit einem von EASTERFIELD zur Verfügung gestellten Originalpräparat festgestellt. Letzteres zeigte, wiederholt aus W. umkrystallisiert, F. 211—212°, gab keine F.-Depression mit der Substanz der Vff. u. besaß auch die gleichen Krystallformen. (Journ. pharmac. Soc. Japan **50**. 101. Juli 1930.) LINDENBAUM.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

J. Mihailovici, *Saugkraftmessungen an rumänischen Tabaksorten.* Alle geprüften Sorten stammen von der rumän. Tabakregie. Die Unterss. wurden mit dem Glasstäbchenapp. (BUCHINGER) ausgeführt. Die Saugkraftmaxima der untersuchten Tabaksorten schwanken zwischen 9,58—12,37 at. Tabaksorten aus trockenen u. w. Gebieten haben eine höhere Saugkraft als diejenigen aus niederschlagsreicheren, desgleichen die mit kurzer Vegetationsdauer. Die Sorten der trockenen Gebiete ergeben eine bessere Qualität, als die der niederschlagsreicheren. Den besseren Qualitäten ist eine höhere Saugkraft eigen. (Fortschr. d. Landwirtsch. **5**. 618—20. 15/9. 1930. Wien, Lehrkanzel f. Obst- u. Gartenbau d. Hochschule f. Bodenkultur.) W. SCHULTZE.

K. Rathsack und **K. Schünemann**, *Zur Versäuerung der Rohrzuckerlösungen bei den Saugkraftmessungen.* Entgegen STEINER kommen Vff. zu dem Resultat, daß auch bei Zusatz von Formalin die zur Messung der Saugkraft benutzten Rohrzucker-

lsgg. während der Dauer des Vers. ständig mehr u. mehr versäuern. (Fortschr. d. Landwirtsch. **5**. 505—07. 1/8. 1930. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

Viktor Hönl, *Über die Energiespeicherung der Pflanzen mit Berücksichtigung ihres Kohlenstoff- und Stickstoffgehaltes.* II. (I. vgl. C. **1928**. I. 2726.) Im Laufe der Entw. nimmt der Calorien-, C- u. gleichzeitig auch der N-Geh. pro 1 g asche f r e i e r Trockensubstanz allmählich bei allen untersuchten Pflanzen ab. Bei Nichtleguminosen (Buchweizen, Mais, Futterrübe) ist diese Erscheinung deutlicher ausgeprägt als bei Leguminosen (Lupine, Erbse). Bei letzteren bleibt daher das C/N-Verhältnis fast konstant, während es bei den Nichtleguminosen im großen u. ganzen zunimmt. Der Mineralstoffanteil der Pflanzensubstanz ändert sich bei Leguminosen nur wenig, bei Nichtleguminosen nimmt er von einem gewissen frühen Entwicklungsstadium angefangen ab. Diese Schwankungen des Aschengeh. sind von großem Eindruck auf den Verlauf der Calorien- u. C-Kurven für die asche h a l t i g e Substanz. Die Ernährung hat auf die Energiespeicherung, den C- u. N-Geh. geringeren Einfluß als das Alter. Mit abnehmender N- u. Phosphorsäureversorgung nimmt der C-Geh. u. die Calorität der Enderträge (Hafer) ab. Mit steigenden N-Gaben nimmt das Verhältnis C/N zunächst zu, dann ab, mit steigenden Phosphorsäuregaben fällt es stetig ab. (Biochem. Ztschr. **225**. 94—114. 28/8. 1930. Tetschen-Liebwerd, Landwirtsch. Abt. d. Prager Dtsch. Techn. Hochsch.) SIMON.

Johan Björkstén, *Zur Kenntnis der Synthese von Eiweißstoffen und ihrer Bausteine bei höheren Pflanzen.* Es wird die Verwertbarkeit verschiedener Verbb. als C- u. N-Quellen für die Eiweißsynthese bei N-hungrigen Weizenkeimpflanzen untersucht. Die Injektion der Stoffe erfolgte in stark verd. Lsgg. unter der Luftpumpe in die Intercellularen der Blätter der Versuchspflanzen. Nach höchstens 6 Stdn. wurden Verss. durch Erhitzen unterbrochen; Ausfällung des Eiweißes mit $Cu(OH)_2$, N-Best. der Fällungen nach KJELDAHL, teilweise auch Best. von Amino-, Amido- u. Ammoniak-N. Die CO_2-Bldg. in den Blättern wird durch Infiltrieren von H_2O_2-Lsgg. sehr stark gesteigert. Auch in Blättern mit erhöhter Oxydationsgeschwindigkeit verläuft die Eiweißsynthese mit n. Geschwindigkeit. Vf. schließt hieraus, daß O_2-Mangel in den infiltrierten Blättern während der kurzen Vers.-Dauer den Verlauf der Eiweißsynthese nicht nachweisbar beeinflußt. Es ergibt sich, daß weder die Unterschiede der Lsgg. bzgl. Acidität oder osmot. Druck, noch Ggw. von K, Na, Cl in bei den Verss. vorkommenden Konzz. die Eiweißsynthese der Vers.-Pflanzen wesentlich verändern. Einfache aliphat. Carbon- sowie Oxysäuren waren als C-Quelle kaum verwertbar, Brenztraubensäure sehr gut, ihre Homologen dagegen nicht. Durch Infiltrieren von Brenztraubensäure wird die CO_2-Bldg. nicht gesteigert, sie wird also bei der Eiweißsynthese nicht decarboxyliert. Form-, Acet-, Glycerinaldehyd u. Dioxyaceton werden für die Synthese nicht nachweisbar verwertet. Von vielen untersuchten Zuckern u. verwandten Alkoholen erwies sich Glucose als C-Quelle verwertbar. Verss. mit verschiedenen N-Quellen hatten folgende Ergebnisse: Aliphat. Amide, Aminosäuren, niedere Amine, substituierte Amide, Nitrite u. Ammoniumsalze aliphat. organ. Säuren sind gut verwertbar; Nitrate u. Ammoniumsalze der Mineralsäuren bedeutend schlechter, Nitrile u. cycl. Verbb. überhaupt nicht. Oxynitrile, Acetaldehyd-, Propylaldehydcyanhydrin sehr gut verwertbar. HCN wird nicht verwertet; Temp.-Messungen in Dewargefäßen zeigten starke Hemmung der wärmeerzeugenden Rkk. in den Blättern. Die Eiweißsynthese erfolgt wahrscheinlich über Aminoverbb., wie aus den Beststs. des Amino-N hervorgeht. Belichtung hat keinen Einfluß auf den Verlauf der Eiweißsynthese aus Amiden u. Ammoniumsalzen. Mit infiltrierten, durch fl. Luft getöteten Blättern N-hungriger Weizenkeimpflanzen gelang die Synthese nicht, vielleicht wegen Zerstörung der Oxydationsenzyme. Die früheren Hypothesen über die Eiweißsynthese stehen nicht im Einklang mit den erhaltenen Ergebnissen. Der einfachste N-haltige Baustein der Synthese könnte α-Aminoacrylsäure sein; ihre Entstehung wäre durch Einw. von NH_3 o d e r A m i d e n auf Brenztraubensäure möglich. (Biochem. Ztschr. **225**. 1—80. 28/8. 1930. Helsingfors, Chem. Lab. d. Univ.) SIMON.

Sergius Iwanow, *Die Faktoren des Ölbildungsprozesses in den Pflanzen.* Aus den seit 1907 durchgeführten Unterss. des Vfs. geht hervor, daß der Ölbildungsprozeß im Bereich eines jeden Genus sehr ähnlich verläuft. Dies geht aus der Ähnlichkeit der Öle eines Genus, insbesondere geprüft an der Jodzahl, hervor. Auch Farbrkk. von Ölen des gleichen Genus stimmen überein. Ein weiterer Umstand, das Klima, wirkt auf die chem. Zus. der Öle im selben Sinne. Die Hauptmenge der Glyceride bleibt unter anderen äußeren Bedingungen zwar konstant, die ungesätt. Glyceride variieren

jedoch beträchtlich, sobald mehrere von ihnen in einem Öl vorhanden sind. Nur Ölsäure enthaltende Öle bleiben in verschiedenen Klimaten unverändert. Nördliche Vorkk. sind stets reicher an höher ungesätt. Glyceriden als südliche. (Chem. Rdsch. Mitteleuropa Balkan **7**. Nr. 1. 115—17. Nr. 2. 9—11. 11/2. 1930. Moskau, Mendelejew-Inst.) H. HELLER.

S. R. Bose, *Beziehung zwischen Sonnenlicht und leuchtendem Holz.* Leuchtendes Holz, dessen Luminescenz durch eine Pilzart verursacht war, verlor die Fähigkeit, Licht auszusenden, nachdem es 7 Tage (trocken) im Dunkeln aufbewahrt worden war. Bei Bestrahlung mit Sonnenlicht wurde die Leuchtfähigkeit nach einer Exposition von 15 Min. wieder erlangt u. nach 1-std. Exposition war das Leuchten sehr lebhaft. Wärmestrahlen wirken hemmend, ultraviolettes Licht ist zur Erregung nicht notwendig. (Naturwiss. **18**. 787. 5/9. 1930. [englisch]. Calcutta, Bot. Lab. Carmichael Medical College.) KUTZELNIGG.

Treat B. Johnson, *Die Chemie der Bakterien und die Entwicklung einer praktischen Technik für die chemische Analyse von Zellen.* Bericht über an der Yale Univ. unternommene Unterss. chem. Probleme bzgl. der Konst. der Tuberkelbazillen u. über Verss. zur Entw. einer Spezialtechnik für die *Bakterien*analyse. Aus der Lipoidfraktion (in organ. Lösungsmm. l. Anteil) der Zellen konnten bei Menschen-, Vogel- u. Rindertuberkeln spezif. Fettsäuren hoher Potenz isoliert werden. Die Nucleinsäurefraktion ist der Nucleinsäure der Thymusdrüse in der Zus. sehr ähnlich u. augenscheinlich eine Nucleinsäure tier. Ursprungs, die Cytosin u. Thymin u. wahrscheinlich auch Methylcytosin enthält. Das wasserlösliche Protein der Tuberkelbazillen zeigt alle physiolog. Eigg. des in dem synthet. Kulturmedium des Organismus enthaltenen opt. Tuberkulinproteins, ist wahrscheinlich eine Mischung verschiedener Proteine u. wird sehr leicht chem. verändert; allmähliches Verschwinden der biolog. Aktivität bei Behandlung mit Alkalien. Die alkalilösliche Proteinfraktion, zweifellos ein Gemisch, macht einen erheblichen Teil der Bakterienzelle aus. Die unl. Skleroproteinfraktion gibt eine starke Biuretrk. u. nach der Hydrolyse viel reduzierende Zucker u. beträchtliche Mengen Fett. Zucker unverbunden im Medium u. in den wss. Extrakten der Zelle, ferner gebunden an Proteine, in Nucleinsäuren u. in Verbb. der Lipoidfraktion. Anscheinend sowohl Pentose- als Hexosekomplexen zugegen. Die Kohlehydrate aus verschiedenen Typen von Bakterien scheinen verschiedene mol. Konst. zu besitzen. (Colloid Symposium Monograph **7**. 223—32. 1930. New Haven [Conn.], Yale Univ.) KRÜGER.

M. Garofeanu und **E. Ioan**, *Die baktericide Wirkung des Natriumsalicylats.* Kulturen von Bact. coli, Streptokokken u. Staphylokokken werden durch Zusatz von Natriumsalicylat im Wachstum stark gehemmt, bei genügender Konz. an Salicylat im Nährboden findet keine Entw. der eingeimpften Keime statt. Zu therapeut. Zwecken bei infektiösen Zuständen müßten sehr hohe Dosen angewandt werden, um eine baktericide Wrkg. zu erzielen. (Compt. rend. Soc. Biol. **104**. 513—14. 6/6. 1930. Jassy, Lab. f. allg. Pathol.) H. WOLFF.

Hugh Ramage, *Pilze — Mineralgehalt.* Nach einer früher beschriebenen Methode (vgl. C. **1929**. II. 195) wurden spektrograph. Analysen von Pilzen ausgeführt. In allen Teilen der untersuchten Pilze fand sich ein hoher *K*- u. ein geringer *Ca*-Geh., die Haut enthielt *Li* u. das meiste *Fe*. Besonders interessant ist die Ggw. von *Ag* (0,001—0,01%) u. *Cu* (0,002—0,02%) in allen Teilen der Pilze. (Nature **126**. 279. 23/8. 1930. Norwich.) WRESCHNER.

Franz Marboe, *Über den Einfluß blanker Metalle auf Hefe.* Nachweis, daß Metalle, soweit sie an das Substrat etwas abgeben, in kleinen Mengen eine Reizwrkg. auf das Wachstum der Hefe ausüben, in größeren Mengen aber verzögernd bis abtötend wirken. Metalle, die wie Zink u. Zinn Trübungen hervorrufen, sind für die Gärungsindustrie unbrauchbar, mit Vorsicht brauchbar sind: Cu, Ag, Al, Cr, Ni, Pt u. Chromstahl. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. **81**. 67—73. 20/5. 1930.) FRIEDEMANN.

K. Pirschle und **H. Mengdehl**, *Die reduzierende Wirkung gärender Hefe in Abhängigkeit von der Stickstoffquelle.* In Fortsetzung einer früheren Unters. (C. **1930**. I. 3067) werden eine Anzahl Substanzen bzgl. Reduzierbarkeit durch Hefe geprüft. Auf Ammon-N zeigen stärkere Red.: Methylenblau, LAUTHs Violett, Wasserblau u. andere organ. Farbstoffe; Molybdate, Chromate, gelbes u. rotes Blutlaugensalz, Thiosulfat u. a. Auf Nitrat-N werden stärker reduziert: elementarer S, Nitrobenzol, Valeraldehyd. — KNO_3, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ einerseits, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl andererseits verhalten sich prinzipiell gleich. Bei NH_4NO_3 herrscht die Ammonwrkg. vor, ebenso bei Mischungen

von $KNO_3 + (NH_4)_2SO_4$. Amino-N (Asparagin, Pepton) wirkt wie Ammon-N, mitunter günstiger. — Für die Geschwindigkeit der Red. stellen Vff. folgende Reihe auf: LAUTHS Violett > Methylenblau ≫ Wasserblau > rotes Blutlaugensalz ≧ gelbes Blutlaugensalz > Methylgrün, Diamantgrün > Ammonmolybdat > Kaliumchromat. Ferner Schwefel ≫ Thiosulfat > Nitrobenzol, Valeraldehyd. Die Redd. finden auch statt, wenn die Nährlsg. kein N-Salz enthält. Änderung des p_H ist ohne Einfluß. Durch Kalk wird die Entfärbung von Methylenblau gefördert, Milchsäure beschleunigt die Red. von Thiosulfat. Red. von S wird durch beide Stoffe gehemmt. Kleine Nitritmengen (1—20 mg N_2O_3/1000 ccm) fördern in Ammonkulturen Bldg. von H_2S aus S. Einzelne Verss. ergaben, daß sich Reinkulturen von Torula utilis u. Acetondauerhefe gleich verhalten wie Preßhefe. Von einer Deutung der Ergebnisse unter Berücksichtigung der Redoxpotentiale u. der Theorie der biolog. Dehydrierung wird Abstand genommen. (Biochem. Ztschr. **225**. 151—76. 28/8. 1930. Ludwigshafen, I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Biolab. Oppau.) SIMON.

Ernst Widmann und **Erich Schneider**, *Methylglyoxal als Zwischenprodukt des Kohlenhydratabbaues.* Bei Anwendung der von NEUBERG u. KOBEL, C. **1929**. II. 585 angegebenen Methodik beobachteten Vff. die Anhäufung von Methylglyoxal bei Einw. von Mazerat von n. Menschenblut, Diabetikerblut, von Acetonpräparat von roten Blutkörperchen u. von hämolysierten roten Blutkörperchen auf hexosediphosphorsaures Mg. Quantitativ ausgeführte Glykolyseverss. mit Mazeraten von roten bzw. weißen Pferdeblutkörperchen ergaben für Leukocyten eine Ausbeute von 71,5% für Erythrocyten von 70,3% Methylglyoxal. Weiter wurde Methylglyoxalbldg. beobachtet mit folgenden aus Eiter gezüchteten Bakterien: B. coli, Staphylococcus aureus u. hämolyt. Streptokokken. Auch Gemische dieser Bakterien mit frisch gewonnenen Pferdeblutleukocyten wirkten positiv, während Verss. mit Eiter selbst mit einer Ausnahme stets negativ ausfielen. (Biochem. Ztschr. **224**. 157—69. 29/7. 1930. Freiburg . Br., Chirurg. Univ.-Klinik, Chem. Lab.) KOBEL.

P. A. Tetrault, *Die Vergärung von Cellulose bei hohen Temperaturen.* Vf. schildert Verss., Cellulose bei ca. 60° mit möglichst reinen Bakterienkulturen zu zers. Bei Verwendung von Cl. thermocellum trat eine neue, gefärbte Erscheinungsart von Bakterien auf, die Cellulose zu Glucose zersetzten. Die Entstehung dieser neuen Art konnte nicht erklärt werden. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. **81**. 28—45. 20/5. 1930.) FRIEDEM.

S. L. Neave und **A. M. Buswell**, *Die anaerobe Oxydation von Fettsäuren.* Statt des meist zum Studium anaerober Prozesse herangezogenen Abbaus der Kohlehydrate u. Proteine wird der *Abbau* von *einfachen Fettsäuren* untersucht. — Analog den Befunden von SÖHNGEN (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **29** [1910]. 238), der mit Bakterien aus Kanalschlamm die anaerobe Zers. von niederen Fettsäuren zu CO_2 u. CH_4 feststellte, z. B. nach $Ca(C_2H_3O_2)_2 = 2CH_4 + CO_2 + CaCO_3$, wird mit SÖHNGEN-Kulturen aus Abwasserschlamm die Zers. von *Ca-* oder *Na*-Salzen von *Fettsäuren* studiert; in besonderer Gasapparatur wird CO_2, H_2 u. CH_4 gemessen. Bei 8-tägiger Kultur auf Ca-Salz der Fettsäuren + etwas freier Säure wird ein Gasgemisch von z. B. 30% CO_2, 65% CH_4 u. etwas H_2 u. N_2 erhalten. Unter Zurechnung der als $CaCO_3$ gebundenen CO_2 ergibt sich bei *Essigsäure* das Verhältnis $CH_4 : CO_2$ als 1 : 1, bei *Propionsäure* 7 : 5, *n-Buttersäure* 5 : 3, *n-Valeriansäure* 13 : 7. Mit Ausnahme von Essigsäure ist die CO_2-Entw. stärker als der einfachen Decarboxylierung entspricht. An der Rk. nimmt W. teil, z. B. bei Propionsäure nach $4C_3H_6O_2 + 2H_2O = 5CO_2 + 7CH_4$. Mit steigender Zahl der C-Atome wächst die Menge der gasförmigen Rk.-Prodd. im Verhältnis zur Säuremenge, ebenso wächst der %-Geh. des Gasgemisches an CH_4. Der Vorgang beruht nicht allein auf Hydrolyse, sondern auf intermolekularer Oxydation u. Red. — Zur Erklärung des Auftretens von freiem H_2 wird angenommen, daß neben dem Abbau synthet. Prozesse herlaufen, z. B. die Bldg. von Aminosäuren u. Bernsteinsäure. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 3308—14. Aug. 1930. Urbana, Ill.) MICHAEL.

E₄. Tierchemie.

M. Dubuisson und **J. van Heuverzwyn**, *Neue Untersuchungen über die Verteilung des Mangans bei den Mollusken.* Die untersuchten Lamellibranchier (Tapes, Avicula, Mytilus, Pinna) sind relativ arm an Mn, verglichen mit den früher bei Anodonta cignaea gefundenen Werte. Die Kiemen von Mytilus u. Pinna sind reicher an Mn als die übrigen Gewebe. Der Mn-Geh. bei den untersuchten Gastropoden unterliegt starken Schwankungen, auch bei Tieren, die zur gleichen Zeit aus derselben Unter-

seeregion gesammelt wurden. (Arch. Int. Physiol. **33.** 86—91. Aug. 1930. Banyuls-sur-Mer, Lab. Arago.) H. Wolff.

Bruno Kisch, *Harnstoffuntersuchungen bei Selachiern.* Der Harnstoffgeh. der Organe u. Körpersäfte verschiedener Selachier wird unter n. Bedingungen u. nach bestimmten operativen Eingriffen gravimetr. bestimmt. Zur Unters. gelangten: Blut, Harn, Liquor cerebrospinalis, Peri- u. Endolymphe, Kammerwasser, Pericardial- u. Perivisceralfl., Galle, Herz- u. Körpermuskel, elektr. Organ, Milz. (Biochem. Ztschr. **225.** 197—207. 28/8. 1930. Neapel, Zoolog. Station.) Simon.

J. B. Conant und **W. G. Humphrey**, *Die Natur der prosthetischen Gruppe des Limulushämocyanins.* (Vorläuf. Mitt.) Die Unterss., die an einer Menge von 85 Litern Blut von Limulus vorgenommen wurden, ergaben, daß die durch Einw. von Alkali auf das Blut gewonnene schwarze, kupferhaltige Substanz das Komplexsalz einer schwefelhaltigen Aminosäure darstellt; auf Grund der vorgenommenen Rkk. ist es unwahrscheinlich, daß es sich dabei um eine der bekannten Aminosäuren handelt. Das erhaltene Prod. ergibt keine der Pyrrolrkk.; es scheint sich nach dem Ausfall der Spektralunters. nicht um ein Porphyrin oder eine nahe verwandte Verb. zu handeln. Da das aus Limulusblut gewonnene Hämocyanin sich im Kupfergeh. von den sonst bekannten Hämocyaninen unterscheidet, kann das Ergebnis dieser Unterss. nicht auf andere Hämocyanine übertragen werden. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **16.** 543—46. Aug. 1930. Boston, Converse Memorial Lab., Harvard Univ.) H. Wolff.

Regine Kapeller-Adler und **Julie Krael**, *Untersuchungen über die Stickstoffverteilung in den Muskeln verschiedener Tierklassen.* I. Sorgfältig präparierte Muskeln werden mit dem 2—3-fachen Vol. 96%ig. A. dreimal 3—4 Stdn. extrahiert. Zur Abtrennung der Eiweißspaltprodd. werden die alkoh. Extrakte im Vakuum eingedampft, erneut mit A. aufgenommen u. über Nacht in Eis stehengelassen. Der Prozeß wird mehrfach wiederholt. Zum Entfernen der Phosphatide wird der Rückstand mit W. aufgenommen u. mit Ä. mehrfach ausgeschüttelt. Die gereinigten Muskelextrakte werden mit 30%ig. NaOH verseift, die so aus den Extraktstoffen gebildeten flüchtigen Basen in HCl aufgenommen, die Chlorhydrate quantitativ getrennt. Als bas. Spaltprodd. lassen sich NH_3, Methylamin u. Trimethylamin nachweisen. Das Verhältnis der Basen zueinander ist für die Muskeln von Rind, Hund, Kaninchen u. Karpfen ähnlich, weicht aber für die Muskeln von Kabeljau u. Regenwurm ab. Während die NH_3-N-Werte unspezif. u. nicht weiter verwertbar sind, führen die Vff. das Methylamin allein auf im Muskel präformiertes Methylguanidin zurück, da Kreatin u. Kreatinin bei der Verseifung mit starkem Alkali nur NH_3 abspalten u. eine Oxydation der beiden Verbb. zu Methylguanidin während der Extraktion ausgeschlossen war. Als Stammsubstanz für das Trimethylamin wird bei den Säugetieren Carnitin, bei den Fischen Betain angesehen. Ferner wurde der Geh. der im Kabeljaumuskel schon vorgebildeten Amine u. des Trimethylaminoxydes ermittelt. Schließlich gelang es indirekt, auch im Säugetiermuskel Trimethylaminoxyd nachzuweisen. Aus den Methylamin- bzw. Trimethylaminwerten berechnen die Vff. pro 100 g frischer Muskulatur folgende Methylguanidin- u. Carnitin- bzw. Betainwerte:

	Rind	Hund	Kabeljau
Methylguanidin	0,0323 g	0,0114 g	0,0297 g
Carnitin	0,1134 g	0,0345 g	—
Betain	—	—	0,1020 g
Trimethylaminoxyd	0,0080 g	0,0084 g	0,0167 g

Die im Kabeljaumuskel präformierten Basenmengen betragen pro 100 g frischer Muskulatur: 0,0384 g NH_3, 0,0465 g Methylamin u. 0,1614 g Trimethylamin. (Biochem. Ztschr. **221.** 437—60. 27/5. 1930. Wien, Inst. f. med. Chem. d. Univ.) Mahn.

Bruno Kisch, *Nachweis von Phosphagen im elektrischen Organ von Torpedo.* Im elektr. Organ von Torpedo ist etwa ebensoviel Kreatin enthalten wie in der Körpermuskulatur, auf Organtrockensubstanz bezogen ca. die doppelte Menge. Der Nachweis von Phosphagen im frischen, wenig gereizten Organ erfolgte in einer Menge bis 77% der nach Lohmann u. Jendrassik bestimmten P-Menge des sauren Organextraktes. Bei der Tätigkeit des elektr. Organs u. durch Erstickung wird seine Phosphagenmenge schnell vermindert oder ganz zum Schwinden gebracht. In der Ruhe bei n. O_2-Zufuhr bildet sich wieder Phosphagen. Das elektr. Organ enthält noch eine zweite P-Verb., die unter den zum Phosphagenzerfall führenden Vers.-Bedingungen in eine auf colorimetr. Wege bestimmbare Form übergeht. Eine nach den Methoden der Phosphagen-

darst. aus dem elektr. Organ gewonnene Substanz enthielt Kreatin u. H_3PO_4, aber kein Kreatinin u. keinen Harnstoff. (Biochem. Ztschr. **225**. 183—92. 28/8. 1930. Neapel, Zoolog. Station.) SIMON.

E₅. Tierphysiologie.

Arnold Loeser, *Hypophysenvorderlappenpulver und Ovarium.* I. Mitt. *Qualitative Wirkung.* Schwangerenharn, EVANS-Extrakt u. Hypophysenvorderlappentrockenpulver hatten die gleiche qualitative Wrkg. auf das Ovar der infantilen Ratte u. auf die Legetätigkeit des Huhnes. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **150**. 106—18. April 1930. Freiburg i. Br., Pharmakol. Inst. Univ.) WADEHN.

C. F. Cori, G. T. Cori und **K. W. Buchwald**, *Der Mechanismus der Adrenalinwirkung.* VI. *Veränderungen des Blutzuckers, der Milchsäure und des Blutdrucks während kontinuierlicher intravenöser Adrenalininjektion.* (Vgl. **1930**. I. 1956.) Die kontinuierliche intravenöse Injektion von 0,00005—0,0001 mg Adrenalin pro kg u. Minute verursacht beim Kaninchen eine Steigerung des Blutzuckers u. der Milchsäure. Diese Dose ist 30-fach kleiner als die physiolog. von den Nebennieren abgegebene Adrenalinmenge; erst 0,0008 mg Adrenalin pro kg u. Minute beeinflußt den Blutdruck. Nach dem Aufhören der Adrenalininjektion fallen Blutzucker u. Milchsäure schnell auf die Norm zurück. (Amer. Journ. Physiol. **93**. 273—83. 1930. Buffalo, State Inst. for the Study of Malignant Disease.) WADEHN.

O. Steppuhn und **A. Smirnowa**, *Über die Beeinflussung des Eiweißumsatzes einzelner Organgewebe durch Schilddrüsenstoffe.* Der Proteinzerfall bei der Autolyse von Leber, Muskel, Herz u. Hirn von Kaninchen, die mit Schilddrüsensubstanz gefüttert oder mit Thyroxin injiziert worden waren, wurde bestimmt. Die Autolyse in Leber- u. Herzmuskelbrei war gegenüber unbehandelten Kontrollen deutlich verstärkt, im Skelettmuskel kaum, im Gehirn gar nicht verändert. (Biochem. Ztschr. **224**. 83—90. 29/7. 1930. Moskau, Abt. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. Staatl. Chemo-pharm. Forschungsinst.) WADEHN.

M. Thölldte, *Kalkstoffwechsel und Epithelkörperchenhormon bei verschiedenen Tierarten.* Nach Injektion von Epithelkörperchenhormon ist bei Hund, Katze u. Kaninchen die Erhöhung des Ca-Geh. des Blutserums prozentual etwa gleich stark. (Krankheitsforschung **6**. 397—430. Sep. Wiesbaden, Pathol. Inst. Städt. Krankenhaus.) WADEHN.

S. de W. Ludlum, A. E. Taft und **R. L. Nugent**, *Menschliches Blutserum als kolloides System.* Die durch direkte Zählung ermittelte Zahl der *Chylomikronen* ist den Ä.-l. *Serum*bestandteilen annähernd proportional; die Chylomikronenzählung kann daher vielleicht als unabhängige, halbquantitative Methode zur Best. des freien Fettgeh. in n. Seren dienen. Bereich der Teilchendurchmesser 0,5—1,0 μ. Bei steigendem Zusatz von HCl zu einem Chylomikronen enthaltenden Serum bei HCl-Konz. von $^1/_{100}$- bis $^1/_{30}$-n. Aggregation der Chylomikronen unter regelmäßiger Abnahme der Zahl der Einzelteilchen, bei $^1/_{30}$- bis $^1/_4$-n. HCl erscheinen die Chylomikronen fast vollständig dispergiert, bei $^1/_4$- bis 1-n. HCl 2. Aggregationszone von etwas anderem Typus, bei 2- u. 4-n. HCl Ausscheidung der Proteine u. vollständige Zerstörung der Emulsion. Die 1. Aggregationszone (bei p_H = 4,7—5,1) ist wahrscheinlich die isoelektr. Zone der Chylomikronen u. diese ihrerseits die isoelektr. Zone des emulgierenden Agens; wahrscheinlich werden also die Chylomikronen durch Filme von Serumproteinen stabilisiert. Mkr. Aussehen der Lipoidaggregate bei der Lipoidfixierungsrk. zum Nachweis syphilit. Seren sehr ähnlich wie dasjenige der Chylomikronenaggregate bei angesäuerten n. Seren; n. Seren scheinen die suspendierten Lipoidtröpfchen der sogenannten Antigenemulsion zu stabilisieren, während syphilit. Seren sie aggregieren. Bzgl. der Beziehung zwischen D., Viscosität u. Proteingeh. verhält sich Blutserum wie eine synthet. Lsg. von Albuminen + Globulinen. Eine starke Erhöhung der Zahl der Chylomikronen beeinflußt D. u. Viscosität des Serums nicht nachweisbar. (Colloid Symposium Monograph **7**. 233—48. 1930. Gladwyne [Pa.], Gladwyne Res. Lab. u. Univ. of Pennsylvania.) KRÜGER.

S. M. Neuschlosz, *Über den Lösungszustand des Cholesterins im Blutserum.* I. Mitt. *Untersuchungen an künstlichen Lipoideiweißgemischen.* In wss. Gemischen von Albumin u. Lecithin nimmt bei Erhöhung der Konz. beider Stoffe die Löslichkeit des Cholesterins zu. Trotzdem besteht ein gewisser Antagonismus zwischen ihrer diesbezüglichen Wrkg., da der Einfluß des Albumins durch die Ggw. des Lecithins herabgesetzt wird u. umgekehrt. Die Ä.-Extrahierbarkeit des Lecithins aus diesen wss. Ge-

mischen nimmt mit zunehmender Albuminkonz. ab, mit zunehmender Lecithinkonz. zu. Die Adsorbierbarkeit des Cholesterins an Tierkohle hängt nur von der vorhandenen Albuminmenge ab, bei deren Erhöhung wird sie vermindert. Lecithin hat darauf anscheinend keinen Einfluß. (Biochem. Ztschr. **225**. 115—22. 28/8. 1930. Rosario de Sta. Fé, Argentinien, Zentraluntersuchungslab. d. med. Fakultät.) SIMON.

S. M. Neuschlosz, *Über den Lösungszustand des Cholesterins im Blutserum.* II. Mitt. *Über die Alkoholextrahierbarkeit des Cholesterins aus dem Blutserum und eine auf derselben beruhende Bestimmungsmethode für freies und esterifiziertes Cholesterin.* (I. vgl. vorst. Ref.) Bei Fällung einer gegebenen Menge Blutserum mit mindestens dem 19-fachen Vol. an A. enthält die Hälfte des Filtrats prakt. die Hälfte des im Serum vorhandenen Cholesterins. Durch Erwärmung des Gemisches während der Extraktion u. Ä.-Zusatz werden die Resultate nicht verbessert. Auf Grund dieser Beobachtung wird eine colorimetr. Cholesterinbest. im Blutserum ausgearbeitet. Die Methode wird so ergänzt, daß auch eine gesonderte Best. des freien u. esterifizierten Cholesterins im Serum möglich ist. (Biochem. Ztschr. **225**. 123—29. 28/8. 1930.) SIMON.

S. M. Neuschlosz, *Über den Lösungszustand des Cholesterins im Blutserum.* III. Mitt. *Über die Beziehungen zwischen Cholesterin und Eiweißkörpern.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die von TROENSEGAARD u. KOUDAL angegebene Cholesterineiweißverb. kann bei Fällung des Serums mit A. nicht nachgewiesen werden, nur bei Enteiweißung mit einem die Lipoide nicht auflösenden Reagens. Die an die Proteine gebundene Cholesterinmenge wechselt auch bei demselben Serum je nach der Enteiweißungsmethode. Reine Globulinndd. „fixieren" mehr Cholesterin als aus Albumin oder beiden Eiweißstoffen bestehende; der Unterschied ist nur quantitativ. Bei Fällung eines künstlichen Gemisches von Albumin u. Cholesterin durch gesätt. $(NH_4)_2SO_4$ erfolgt gleichfalls Fixierung des Cholesterins. (Biochem. Ztschr. **225**. 130—40. 28/8. 1930.) SIMON.

Samuel H. Gray, *Der Blutcholesteringehalt nach wiederholter Zufuhr von Chloroform, Paraldehyd und Urethan.* Unter Mitarbeit von **C. Brewe**. Nach wiederholter Einw. von Chlf. findet sich bei Kaninchen eine nach ungefähr drei Wochen auftretende Erhöhung des Blutcholesteringeh. Bei fortgesetzter Einw. des Chlf. bleibt der Cholesterinspiegel erhöht, ohne weiter anzusteigen. Urethan u. Paraldehyd bewirkten bei wiederholter Zufuhr keine deutliche Hypercholesterinämie. (Journ. biol. Chemistry **87**. 591—96. Juli 1930. St. Louis, Washington Univ., School of Med., Dep. of Pathology.) H. WOLFF.

Paul Hári, *Über die Natur der Pentose bei chronischer Pentosurie an der Hand von fünf selbstbeobachteten Fällen.* Aus der Rechtsdrehung der angereicherten (unreinen) Harnpentoselsg. u. dem Verh. des Pentosephenylosazons schließt Vf., daß in den 5 untersuchten Fällen von chron. Pentosurie eine der Xylosegruppe angehörende Pentose vorlag. (Biochem. Ztschr. **224**. 474—80. 11/8. 1930. Budapest, Physiol.-chem. Inst. d. Kgl. ungar. Univ.) KOBEL.

H. O. Calvery, *Einige chemische Untersuchungen über den embryonalen Stoffwechsel.* IV. *Eine Untersuchung über die Grund-Aminosäuren im Hühnerei während der Entwicklung.* (III. vgl. C. **1929**. II. 2065.) (Journ. biol. Chemistry **83**. 649—56. 1929. Michigan, Ann Arbor, Univ., Lab. of Physiol. Chem.) PFLÜCKE.

Herbert O. Calvery, *Einige chemische Untersuchungen über den embryonalen Stoffwechsel.* V. *Der Gehalt an Tyrosin, Tryptophan, Cystin, Cystein und Harnsäure im Hühnerei während der Entwicklung.* (Journ. biol. Chemistry **87**. 691—700. Juli 1930. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Lab. of Physiologic. Chem. Med. School.) H. WOLFF.

E. Aubel, *Über die spezifisch-dynamische Wirkung des Alanins.* Die von RUBNER angenommene Notwendigkeit der Umwandlung der Nahrungsmittel in Glucose vor ihrer Verwertung wird am Beispiel des Alanins bewiesen. Die Rk. verläuft über folgende Zwischenstufen: Alanin ⟶ Brenztraubensäure ⟶ Milchsäure ⟶ Glucose. Die spezif.-dynam. Wrkg. des Alanins wird erklärt durch die Kosten des Aufstiegs der Substanzen mit niederem chem. Potential zur Glucose, deren chem. Potential höher ist. Gemessen wird der O_2-Verbrauch beim Frosch. Die Verss. ergeben, daß die spezif.-dynam. Wrkg. des Alanins gleich der Summe der spezif.-dynam. Wrkg. der Zwischenprodd. ist. Die Werte für letztere werden um so kleiner, je mehr man sich der Glucose nähert. Mit Hilfe der thermochem. Daten ist es möglich, bei jeder Stufe den Wert der spezif.-dynam. Wrkg. sowie die Respirationsquotienten u. die verbrauchten O_2-Mengen zu berechnen. (Biochem. Ztschr. **225**. 81—93. 28/8. 1930. Paris, Inst. de biologie physico-chimique.) SIMON.

Sei-ichi Ueno, Matasaku Yamashita und **Yasuo Ota**, *Über den Nährwert gehärtete Öle.* III. *Der Einfluß ultravioletter Bestrahlung auf den Nährwert gehärteter Öle.* (II. vgl. C. **1928.** II. 165.) Sardinenöl, Heringsöl u. Dorschleberöl wurden mit Ni-Katalysatoren bei 120° sorgfältig hydriert u. dann mit einer Hg-Dampflampe bestrahlt. Die chem. u. physikal. Eigg. der Öle wurden durch diese Behandlung nicht verändert, die antirachit. Eigg. (Verss. an weißen Ratten) wurden durch die Bestrahlung erheblich verstärkt. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **33.** 61 B. Febr. 1930. Osaka, Techn. Hochschule.) WRESCHNER.

W. Caspari und **F. Ottensooser**, *Über den Einfluß der Kost auf das Wachstum von Impfgeschwülsten.* III. *Untersuchungen über das Vitamin D.* Nahrung, die frei von D-Vitamin ist, beschleunigt das Wachstum transplantierter Mäusecarcinome. Vigantolzusatz hebt den Vitaminmangel nicht vollständig auf. (Ztschr. Krebsforsch. **32** 74—81. 5/6. 1930. Frankfurt, Inst. f. exper. Therapie.) KREBS.

David Robert Climenko, *Untersuchungen über die Arnethzählung.* XVI. *Die Ablenkung der Zählung durch bestrahltes Ergosterin.* Durch Bestrahlung von Kaninchen an rasierten Stellen gleicher Größe mit der Quecksilberdampflampe bzw. durch Injektion von bestrahltem Ergosterin wurde jeweils eine gleichartige Abweichung der ARNETH-Zählung erhalten. Ebenso in beiden Fällen eine Erhöhung des Blutcalciums. Bei letzterem hatte Bestrahlung u. Ergosterin (bestrahlt) zusammen verabreicht eine additive Wrkg., bei der ARNETH-Zählung nicht. Bei den Kontrolltieren (Bestrahlung mit Filter bzw. Injektion von unbestrahltem Ergosterin trat keine Veränderung auf. (Quarterly Journ. exp. Physiol. **20.** 193—99. 20/6. 1930. Edinburgh, Univ., Dep. Physiol.) SCHWAIBOLD.

T. Skaar und **K. Häupl**, *Zur Kenntnis der experimentellen Rachitis.* (VIRCHOWs Arch. patholog. Anatomie u. Physiologie u. klin. Medizin **271.** 100—133. 1929. Oslo, Physiol. Inst., Univ. Sep.) WADEHN.

Martin Schieblich, *Weitere Untersuchungen über die Bildung von Vitamin B durch Bakterien. Das Vitamin B-Bildungsvermögen von Bac. mycoides Flügge und Bac. mycoides ruber Matzuschita.* (Vgl. C. **1930.** II. 581.) Weitere Unterss. über das Vitamin B-Bildungsvermögen von Bakterien ergaben, daß diese Eig. beim Bac. mycoides FLÜGGE nur sehr gering, in noch geringerem Maße als bei Bac. mesentericus (FLÜGGE) LEHM. et NEUM., beim Bac. mycoides ruber MATZUSCHITA hingegen gut, wenn auch nicht so wie beim Bac. vulgatus (FLÜGGE) MIGULA, ausgeprägt ist. (Biochem. Ztschr. **225.** 212—15. 28/8. 1930. Leipzig, Univ., Tierphysiolog. Inst.) SIMON.

Barnett Sure und **Margaret Elizabeth Smith**, *Vitaminbedarf saugender Jungen.* VII. *Die Erzeugung unverwickelter Vitamin B-Mangelerkrankungen bei saugenden Jungen der weißen Ratte.* Es wird die biolog. Technik für die Erzeugung von Vitamin B-Mangelerkrankungen beschrieben u. eine Übersicht der patholog. Symptome bei den so erzeugten Avitaminosen gegeben. (Journ. Nutrition **1.** 537—40. 1929. Sep.) K. SCHARRER.

Barnett Sure und **M. C. Kik**, *Vitaminbedarf saugender Jungen.* VIII. *Wirkung von Vitamin B-Mangelerkrankungen auf den Vorrat an Alkalien des Blutes saugender Jungen der weißen Ratte.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Für die Ermittlung des Geh. des Blutes an Volum-% CO_2 wurde die manometr. Methode von VAN SLYKE u. NEILL benutzt. Es wurden Werte zwischen 37 u. 65 Volum-% CO_2 gefunden. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **27.** 860—61. 1930.) K. SCHARRER.

W. Pfannenstiel und **B. Scharlau**, *Die Wirkung gesteigerter Zufuhr von Vitaminen bzw. Vitaminkombinationen auf experimentelle Infektionen (Lungentuberkulose, Staphylomykose der Haut).* (Ztschr. Vitamin-Kunde **1930.** 90—95. April. — C. **1930.** II. 82.) GROSZFELD.

—, *Mastversuche mit Kartoffelflocken gegenüber gedämpften Kartoffeln.* Zur Erzeugung von 1 kg Lebendgewichtzunahme von 2 Gruppen von je 5—8 Monate alten veredelten Landschweinen wurden 2,93 kg Flocken oder 13,81 kg gedämpfte Frischkartoffeln benötigt. (Ztschr. Spiritusind. **53.** 254. 18/9. 1930.) GROSZFELD.

Hidesaburo Sekine, *Biochemische Untersuchungen über Salmoniden.* I. *Die Stoffwechseländerungen der Ei- und Larvenstufe des Lachses [Oncorrhynchus Keta (Walbaum)].* (Bull. agricult. chem. Soc. Japan **5.** 56—57. Okt./Dez. 1929.) GD.

Hidesaburo Sekine, Minoru Kawajiri und **Yuji Kakizaki**, *Biochemische Untersuchungen über Salmoniden.* II. *Über die Mangelstoffe der Seidenwurmlarven als Futter junger Forellen (Salmo irideus).* (I. vgl. vorst. Ref.) Den Larven fehlen nach den mitgeteilten Fütterungsverss. an jungen Forellen Mineralstoffe u. Vitamine; ihr Protein

hat geringen Nährwert u. der Fettgeh. ist für den Bedarf der Fische zu groß. (Bull. agricult. chem. Soc. Japan **5**. 57—60. Okt./Dez. 1929.) GROSZFELD.

Hidesaburo Sekine und **Yuji Kakizaki**, *Biochemische Untersuchungen über Salmoniden. III. Über die Nährwerte von Futtermitteln aus Fischen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Beim Fasten der jungen Lachse erfolgt Verbrauch organ. Trockenmasse u. Ansammlung von Mineralstoffen; besonders Ca u. P nehmen stark zu, während Mg abnimmt. Polierter Reis ist nicht nur ohne Nährwert für die Fische, sondern beschleunigt den Verbrauch von Protein u. Fett. Gekochte, gepreßte u. getrocknete Fische ohne Fleisch dgl. mit Fleisch u. die frischen Fische ohne Kopf u. Eingeweide zeigten sehr verschiedenen Nährwert in bezug auf gesamtes u. mittleres Gewicht der Zuchtfische: ersteres Futter bewirkte nur $^1/_4$ der Zunahme an organ., $^1/_7$ an Mineralstoffen des letztgenannten, während das 2. mittlere Ergebnisse lieferte. Ein Vergleich der Nährwerte von Futtermitteln für Fische darf nur auf Grund des wirklichen Gewichtes der frischen Substanz erfolgen. (Bull. agricult. chem. Soc. Japan **5**. 60—63. Okt./Dez. 1929.) GROSZFELD.

Hidesaburo Sekine und **Yuji Kakizaki**, *Biochemische Untersuchungen über Salmoniden. IV. Über eine Wirkung des Lichtes auf den Stoffwechsel des fastenden jungen Lachses [Oncorrhynchus Keta (Walbaum)].* (III. vgl. vorst. Ref.) Der Verlust an organ. Trockenmasse beim Fasten der Tiere ist geringer bei Licht als bei Dunkelheit, umgekehrt der an organ. Stoffen. Die Lebendgewichte der Fische sind, im Dunkeln behandelt, größer als im Lichte, obwohl die Trockenmasse ersterer geringer als die letzterer ist; erstere nehmen also mehr W. aus der Umgebung auf. Die Mengen an verbrauchtem Protein u. Fett waren gleich aber vor Beginn der Verss. im Dunkeln größer als im Licht. Die anorgan. Stoffe nehmen beim Fasten zu, weil der Verbrauch daran niedriger ist als an den anderen. (Bull. agricult. chem. Soc. Japan **5**. 63—65 Okt./Dez. 1929.) GROSZFELD.

Hans Meyer, *Mikroskopische Untersuchungen über die Verdauung von Fleisch und Hühnereiweiß im Magen verschiedener Tiere (Huhn, Hund, Krähe, Waldkauz).* Mit Hilfe besonders konstruierter Probefutterkapseln wurde bei Carnivoren (Hund, Waldkauz) u. Omnivoren (Huhn, Krähe) die Magenverdauung verschiedenen Fleischarten sowie Eiereiweiß gegenüber durch mkr. Studium der eingeführten Speisen nach verschiedenen Zeiträumen untersucht. Die Carnivoren verdauen schneller als die Omnivoren. Von den untersuchten Fleischarten wird Taubenfleisch am schnellsten verdaut, es folgen Fischfleisch, Schweinefleisch u. Rindfleisch. Gekochtes Fleisch ist am leichtesten verdaulich, die Reihenfolge der Verdaulichkeit lautet weiter: gebratenes, gekocht getrocknetes, rohes ungetrocknetes, rohes getrocknetes Fleisch. Bei Hühnereiweiß tritt durch längeres Kochen eine Verzögerung der Verdauung ein. (Ztschr. vergleichende Physiologie **10**. 712—50. 28/11. 1929. Berlin, Tierphysiol. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochsch. Sep.) H. WOLFF.

Albrecht Bethe, *Kritische Betrachtungen an einem Wendepunkt der Lehre von der Muskelenergetik.* Hervorhebung der Bedeutung des Befundes von E. LUNDSGAARD (C. **1930**. I. 3207), daß ein mit Monojodessigsäure vergifteter Froschmuskel Arbeit zu leisten vermag, wobei Kreatinphosphorsäure zerfällt, aber jegliche Milchsäurebldg. ausbleibt. Hiernach dient die Milchsäurebldg. nur dazu, den Muskel wieder arbeitsfähig zu machen; sie hat aber mit dem Kontraktionsvorgang selbst nichts zu tun. Hinweis auf die früheren Arbeiten des Vf.s über chem. Muskelkontrakturen, die mehr als bisher in den Kreis der Betrachtungen zur Erklärung des Muskelchemismus gezogen werden müssen. (Naturwiss. **18**. 678—84. 25/7. 1930. Frankfurt a. M., Inst. f. animal. Physiologie.) LOHMANN.

Chester N. Frazier und **Foong-Kong Chen**, *Wirkung intravenöser Injektionen von Äthylestern der Chaulmoograölfettsäuren auf das Lungengewebe des Kaninchens.* Intravenöse Injektion der Chaulmoograölester in Einzeldosen von 0,2—0,3 ccm per kg Tiergewicht führte zu ausgedehnten Pulmonarinfarkten u. Abszeßbldg., die den Tod der Tiere verursachten. Reihenweise Verabreichung therapeut. Dosen führte zu einer weitgehenden Zerstörung des Parenchymgewebes. (Philippine Journ. Science **42**. 269—76. Juni 1930. Peiping, China.) SCHÖNFELD.

L. Lendle, *Über die Bedingungen der „Basisnarkose" bei kombinierten Narkoseverfahren.* (Vgl. auch C. **1930**. II. 2402.) Klin. Übersicht mit ausführlicher Literaturangabe. (Klin. Wchschr. **9**. 1609—15. 30/8. 1930. Leipzig, Univ.) FRANK.

H. Gremels, *Über die Kreislaufwirkung einiger neuerer Analeptika.* In Verss. am Herz-Lungenpräparat konnte gezeigt werden, daß *Cardiazol, Hexeton* u. *Coramin*

keine bessernde Einw. auf das insuffiziente Herz haben im Gegensatz zum *Adrenalin*, das regelmäßig zu einer Leistungsverbesserung führt. Verss. am gesamten Kreislauf zeigen, daß diese Analeptika durch eine Steigerung des Blutdrucks wirksam werden, deren Ausmaß von der Höhe des Ausgangsblutdrucks u. von dem Erregungszustand des Gefäßzentrums abhängig ist. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **153**. 36—49. Aug. 1930. Berlin, Pharmakol. Inst. d. Univ.) H. Wolff.

Max Winkel, *Apfeldiät und die Rolle des Gerbstoffs*. Nach den Ausführungen sind die antidiarrhoischen Eigg. durch den Gesamtkomplex des Rohapfels bedingt, bestehend in kolloider u. wasserbindender Quellung in Gemeinschaft mit dem Gerbstoff, den Säuren u. den Salzen. Da der Gerbstoffgeh. beim Lagern u. Nachreifen zurückgeht, sind nur frische saftige Äpfel wirksam. (Med. Welt **4**. 1068—69. 1930. Berlin-Schöneberg.) Groszfeld.

Richard Rößler, *Über experimentelle Herzschädigung durch Coronargefäßverengerung und ihre Beeinflussung durch Pharmaka*. Es gelingt, am Starlingschen Herz-Lungenpräparat durch *Pitressin*, dem isolierten, kreislaufwirksamen Extrakt des Hypophysenhinterlappens, eine zu einer deutlichen Herzschädigung führende Verengerung oder Sperrung der Coronargefäße zu erzielen; die auf mangelhafter Blutversorgung beruhende Schädigung des Herzmuskels drückt sich in erster Linie am linken Ventrikel aus. Die Vorbehandlung des Herzens mit *Histamin*, *Adrenalin*, *Eutonon* u. *Morphin* war wirkungslos; am insuffizient gewordenen Herzen konnte durch *Histamin* die Insuffizienz durch Dilatation der Coronargefäße beseitigt werden, während Adrenalin zum Herztod unter Kammerflimmern führte. *Papaverin*, das mit einer starken, coronarerweiternden Wrkg. eine fördernde Wrkg. auf den Herzmuskel verbindet, bewährte sich am besten zur Verhinderung der Coronarkonstriktion u. zur Behebung der Herzinsuffizienz. Die Papaverinwrkg. wird durch *Ephetonin* wesentlich unterstützt. Betonung der prakt. Folgerungen aus diesen Verss. für die Therapie der Herzinsuffizienz durch Erkrankungen der Coronargefäße. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **153**. 1—35. Aug. 1930. Wien, Pharmakol. Inst. d. Univ.) H. Wolff.

H. Schwarz, *Mittel gegen Akne*. Besprechung der Aknebehandlung mit S u. S-Präpp. (Seifensieder-Ztg. **57**. 671—72. 18/9. 1930.) Schönfeld.

Gr. Roskin, A. Bichowskaja und **S. Schischliaiewa**, *Arzneimittel und ultraviolette Strahlen*. VI. Mitt. *Die kombinierte Wirkung der ultravioletten Strahlen und einer Reihe von trypanociden Stoffen auf Trypanosomen*. Die Verstärkung trypanocider Wrkg. des Arsenobenzols Novarsolan durch Ultraviolettbestrahlung gelingt nur bei diesem Arsenikale. Verss. mit *Germanin*, *Brechweinstein*, zum Teil in Kombination mit *Eosin*, ferner mit *Trypaflavin*, *Atoxyl* u. *Arsenophenylglycin* zeigten keine Wrkg.-Verstärkung durch Bestrahlung. (Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie **67**. 91—94. 23/6. 1930. Moskau, Mikrobiolog. Inst.) Schnitzer.

G. Roskin und **K. Romanowa**, *Arzneimittel und ultraviolette Strahlen*. VII. Mitt. *Beitrag zur Analyse der kombinierten Wirkung von Salvarsan und ultravioletten Strahlen bei Protozoeninfektion*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Serum von Mäusen, die mit Höhensonne bestrahlt wurden, steigert die Wrkg. unterschwelliger Dosen von *Novarsolan* bei der Infektion von Mäusen mit Tryp. equiperdum in dem Sinne, daß nicht heilende Konzz. nun Heilung herbeiführen. (Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie **67**. 94—101. 23/6. 1930. Moskau, Mikrobiolog. Inst.) Schnitzer.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Gaston Vitte, *Über die Herstellung von Quecksilber mit Kreide und von verteiltem Quecksilber im allgemeinen; zwei neue Darstellungsmethoden*. (Vgl. C. **1930**. II. 1106.) Die zu innerlichem Gebrauch bestimmte Verreibung von 9 Teilen *Hg* mit 15 Teilen gefälltem Calciumcarbonat ist nur schwer u. mit großem Zeitaufwand gleichmäßig herzustellen. Außerdem hat sie den Nachteil, daß bei der Auflsg. des $CaCO_3$ im Magensaft das Hg wieder zusammenläuft. Die Verreibung erfolgt leichter u. schneller, wenn man 3 Teile Holzkohle zusetzt, doch wird der zweite Mangel dadurch nur teilweise behoben. Vf. empfiehlt Ersatz des Kalks durch Kaolin, mit dem sich das Hg gut verreibt u. der im Magensaft unl. ist. Die Berechnung der Dosierung wird erleichtert, wenn man ein Verhältnis von 1 Teil Hg zu 2 Teilen Kaolin anwendet. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux **68**. 73—76. 1930.) Herter.

Gaston Vitte, *Untersuchung über die Zusammensetzung von Quecksilber mit Kreide*. (Vgl. vorst. Ref.) Vom Vf. selbst hergestelltes Hydrargyrum cum Creta enthielt den

theoret. Geh. an *Hg*. 4 aus Apotheken entnommene Proben enthielten dagegen statt 37,5% nur 17,5—35,0% Hg. Das Eigenpräparat war frei von HgO, aus je 1 g der Handelspräparate konnten Spuren bis 4 mg HgO mit 10%ig. Eg. extrahiert werden. Wie Vf. experimentell feststellte, entsteht HgO bei übermäßig langem Verreiben, doch wird es anscheinend öfters unerlaubterweise zugesetzt, um die Verreibung zu erleichtern. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux **68**. 77—80. 1930.) HERTER.

Gaston Vitte, *Über die Absorption von fein verteiltem Quecksilber. Beschreibung einiger Versuche, die zu dem Zweck unternommen wurden, das Problem der therapeutischen Wirkung von Hydrargyrum cum Creta aufzuklären.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Arbeit behandelt 1. die Diffusion u. Auflösung von kompaktem u. fein verteiltem *Hg* in Gasen u. verschiedenen Fll., 2. die lösende Wrkg. von dem Magensaft ähnlichen Fll. gegenüber *HgO* u. Hg_2O. — 1. Bringt man in einen Erlenmeyerkolben 1 g fein verteiltes u. kompaktes Hg u. hängt in den oberen Teil der Gefäße mit ammoniakal. $AgNO_3$ getränktes Papier, so beginnt dies sich bei dem verteilten Hg nach einigen Minuten zu färben u. ist nach 1 Stde. intensiv braun; bei dem kompakten Hg beginnt die Verfärbung nach 1 Stde. kaum. — 1 g fein verteiltes u. 1 u. 30 g kompaktes Hg wurden 3 Stdn. bis 1 Monat mit 100 ccm Fl. in Berührung gelassen; dann wurde dekantiert, 10 ccm Fl. mit etwas HNO_3 gekocht, eine Cu-Lamelle 36 Stdn. hineingehängt, diese dann mit ammoniakal. Silberpapier in Berührung gebracht. Es war Diffusion von Hg in die Fll. nachweisbar, bei 1 g verteiltem Hg soviel, wie bei 30 g kompaktem Hg. Die Menge war bei W., NaCl-Lsg., 10%ig. Eg. u. 0,1%ig. HCl gleich. Nur reagierte das Hg bei der HCl auch ohne Kochen mit HNO_3 mit dem Cu, ein Zeichen, daß das diffundierte Hg von der Säure gel. wurde. 0,7%ig. HCl griff bei längerem Kontakt das Hg merklich an. Künstlicher u. natürlicher Magensaft wirkten wie W. — 2. 0,8%ig. Lsg. von NaCl greift rotes HgO nicht an. 0,1%ig. HCl löst es schnell u. vollständig, auch künstlicher u. natürlicher Magensaft greifen stark an. Hg_2O wird von keiner der Fll. angegriffen. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux **68**. 80—93. 1930.) HERTER.

Gaston Vitte, *Untersuchung über die Ausscheidung von Quecksilber nach der Einnahme von Hydrargyrum cum Creta.* (Vgl. vorst. Ref.) Im Harn von Menschen, die täglich 0,03 g fein verteiltes *Hg* eingenommen haben, läßt sich vom 5.—8. Tage an nach der im vorst. Ref. angegebenen Methode Hg nachweisen. Die Menge ist jedoch so gering, daß der Nachweis nach MERGET nicht möglich ist. — In Leber u. Niere von Hunden, die innerhalb eines Monats etwa 2 g fein verteiltes Hg aufgenommen haben, ist nach Zerstörung der organ. Substanz Hg nachweisbar. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux **68**. 93—102. 1930.) HERTER.

Hans Truttwin, *Kosmetikologie der Salben und Cremes.* Das nur die Technik bezeichnende Wort „Kosmetik" sollte für die dieser zugrundeliegende Wissenschaft in „*Kosmetikologie*" abgewandelt werden. — Kurze Kennzeichnung der Grundstoffe für Salben u. Crems. Fette (Glyceride) schützen vor Infektionen, da sie kein Lebensmedium für pflanzliche Keime darstellen. Vf. empfiehlt seine Präparate Epidor u. Penetran, deren Grundlage Japanwachs ist. — Resorption, Diffusion, Reizung u. Tiefenwrkg. sind besprochen. (Med. Welt **4**. 1248—51. 30/8. 1930. Dresden.) H. HE.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Leopan* nach SELLHEIM (Hirschapotheke, Leipzig): in Geschmackskorrigentien gel. Pantopon u. Scopolamin. (Pharmaz. Zentralhalle **71**. 522—23. 14/8. 1930.) HARMS.

L. H. Lampitt, Harrow, und **H. P. Morley**, Bissops Stortford, England, *Chirurgisches Nähmaterial.* Die den frisch geschlachteten Tieren entnommenen Därme werden sorgfältig gereinigt u. in gefrorenem Zustande zum Verarbeitungsort befördert. Hier werden sie mit einer Lsg. von $NaHCO_3$ behandelt u. zu Streifen geschnitten, welche nacheinander mit einer essigsauren Lsg. von $NaC_2H_3O_2$ u. einer Lsg. von Na_2CO_3 gewaschen werden, die Härtungsmittel, wie Alaun, enthalten können. Die Streifen werden nun sterilisiert u. zu Fäden verarbeitet, welche mechan. gereinigt, gehärtet, auf Glaszylinder fest aufgewunden u. mittels Dämpfe oder Lsgg. von J sterilisiert werden. (**E. P. 327137** vom 21/12. 1928, ausg. 24/4. 1930.) KÜHLING.

J. Pfrimmer & Co., Nürnberg, *Trockene Verarbeitung von chirurgischem Nähmaterial*, besonders Catgut, in größeren Knäueln, dad. gek., daß die Fadenknäuel, die bis zu ihrer Verwendung in einer die Keimfreiheit bewahrenden Fl. aufbewahrt sein können, in einen langen, vorher innen u. außen sterilisierten abgeschlossenen Behälter gebracht werden, u. der Faden durch in den Seitenwänden des Behälters angeordnete Bohrungen herausgeführt wird, die so eng sind, daß der Faden die Bohrungen nahezu

genügend keimdicht abschließt. — Den Behältern können Fäden von beliebiger Länge in sterilem Zustand entnommen werden. (**D. R. P. 505 560** Kl. 30i vom 4/6. 1927, ausg. 21/8. 1930.) KÜHLING.

William Louis Schaaf, V. St. A., *Herstellung von Suppositorien zur Behandlung von Hämorrhoiden.* Das Suppositorium besitzt einen Kopf, der das Heilmittel derart umhüllt, daß es sich nach u. nach während langer Zeit über den zu behandelnden erkrankten Körperteil verteilt. Zu diesem Zweck ist die das Heilmittel enthaltende Spitze des Suppositoriums aus einem porösen, unl. u. biegsamen Stoff hergestellt. (**F. P. 683 989** vom 28/10. 1929, ausg. 19/6. 1930.) SCHÜTZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung pharmazeutischer Präparate*, u. zwar von Salzen von Heteroverbindungen u. Alkaloidbasen, dad. gek., daß man diese Basen in Salze hydroxylierter Diarylketoncarbonsäuren überführt. — Hierzu vgl. E. P. 298 240; C. **1929**. II. 603. Nachzutragen ist folgendes: *Ephedrinsalz* der *2-(2',4'-Dioxybenzoyl-)benzoesäure* (I) schm. bei 201—202°. — *Yohimbinsalz* der *2-(4'-Oxybenzoyl-)benzoesäure* (II), zers. sich bei 290°. — *Morphinsalz* von I, zers. sich bei 269°. — *Hordeninsalz* von I, F. 184—185°. — *Novocainsalz* von II, F. 135—138°. — Salz aus I u. *N-Di-diäthylaminoäthylveratrylamin*, F. 140—145°. — *Hydrastininsalz* von II, F. 197°. — *Chininsalz* von II, F. 113°. (**D. R. P. 504 681** Kl. 12p vom 7/10. 1927, ausg. 14/8. 1930.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walter Herrmann**, Frankfurt a. M.-Höchst, **Karl Streitwolf**, Frankfurt a. M., und **Alfred Fehrle**, Bad Soden, Taunus), *Darstellung von Hydrazinverbindungen der Pyrazolonreihe*, dad. gek., daß man NH_2-Verbb. der Pyrazolonreihe nach an sich bekannten Methoden in Hydrazinverbb. überführt. Z. B. wird *1-(4'-Carbäthoxyamino)-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon* (dargestellt aus der entsprechenden 4'-Aminoverb. u. *Chlorkohlensäureester* (I) mit *Hydrazinhydrat* (II) in Ggw. von A. einige Stunden auf 130° erhitzt, die Lsg. im Vakuum auf Dampf eingeengt u. der Rückstand aus A.-Bzl. umkrystallisiert. Die erhaltene *4'-Semicarbazidverb.* ist. ll. in W., A., Chlf., weniger l. in Bzl., wl. in Ä. — Durch Einw. von II auf das aus *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon* u. I erhältliche Urethan in Ggw. v. A. wird die der oben genannten Verb. isomere *4-Semicarbazidverb.* gewonnen. — Erhitzt man *1-(4'-Arsinsäure)-phenyl-2,3-dimethyl-4-carbäthoxyamino-5-pyrazolon* (dargestellt durch Einw. von I auf die entsprechende Aminoverb. in schwach alkal. Lsg.; weißes, in h. W. u. A. l. Pulver) mit II u. A. 6 Stdn. auf 110°, so entsteht die entsprechende *4-Semicarbazidverb.*; l. in h. W., Alkalien u. Säuren, reduziert FEHLINGsche Lsg. sehr stark. — Diazotiert man *1-(4'-Amino)-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolondihydrochlorid* u. läßt die Diazolsg. in eine auf —10° abgekühlte Lsg. von $SnCl_2$ in HCl unter starker Kühlung einlaufen, worauf nach Zugabe von W. elektrolyt. entzinnt wird, so erhält man die entsprechende *4'-Hydrazinverb.*, Krystalle. aus verd. A., bei etwa 200° zers. — Die Verbb. eignen sich besonders zum Haltbarmachen von Arsenobenzolen. (**D. R. P. 505 799** Kl. 12p vom 8/4. 1928, ausg. 22/8. 1930.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Aralkylestern der Hydnocarpus-Fettsäuren* durch Veresterung in üblicher Weise. — Z. B. wird ein durch Verseifung von *Chaulmoograöl* erhaltenes Säuregemisch 10 Stdn. mit *Benzylalkohol* auf 210° erhitzt. Das entstandene Estergemisch sd. bei 1 mm zwischen 180° u. 230°. Verwendet man *Phenyläthylalkohol*, so erhält man ein Gemisch vom $Kp._1$ 190 bis 240°. Die Aralkylester sind geruchlos u. besitzen angenehmen Geschmack; sie besitzen außerdem vor den niederen Alkylestern den Vorzug, daß sie gleichzeitig auch anästhet. u. antispasmod. wirken. (**E. P. 311 236** vom 6/5. 1929, Auszug veröff. 3/7. 1929. D. Prior. 7/5. 1928.) ALTPETER.

Hermann Reil, Oberursel, Taunus, *Herstellung von Arzneimitteln zur organ- bzw. gewebsspezifischen Behandlung von Krankheiten des menschlichen und tierischen Körpers*, dad. gek., daß bekannte arzneilich wirksame bas. Schwermetallverbb. an Peptide salzartig gekuppelt werden, welche durch Abbau von Eiweißen derjenigen Organe bzw. Gewebe gewonnen wurden, zu deren therapeut. Verwendung die fertigen Arzneisubstanzen dienen sollen. — Z. B. wird zerkleinerte frische *Rinderlunge* mit dest. W. unter Zugabe von wenig Chlf. mehrfach, bis zur Entfernung des Blutfarbstoffes ausgelaugt. Hierauf erwärmt man die M. mit etwas dest. W. auf 75° u. entfernt dann die Fl. Die M. wird sodann nach Zugabe von sehr verd. H_2SO_4 u. Pepsin etwa 3 Tage im Brutschrank belassen u. anschließend nach Zugabe von H_2SO_4 8 Stdn. auf 138° im Autoklav erhitzt. Die H_2SO_4 entfernt man mittels $Ba(OH)_2$, filtriert u. engt auf

$^1/_4$ Vol. ein, worauf man mit CCl_4 u. anschließend mit Bzl. ausschüttelt, bis letzteres klar über der braunen Fl. steht. Diese wird mit 0,5% Chlf. versetzt u. bis zum Gebrauch mit Toluol überschichtet. — Versetzt man die Fl. mit $Cu(OH)_2$, so tritt Lsg. ein; aus der Lsg. läßt sich durch Eindampfen eine tiefgrasgrüne kolloidale Fl. erhalten, aus der eine *Verb.* in moosgrünen Tafeln auskrystallisiert. — Die Prodd. können zur Behandlung der *Tuberkulose* Verwendung finden. (**D. R. P. 505 062** Kl. 12q vom 17/6. 1926, ausg. 13/8. 1930.) ALTPETER.

Aktiengesellschaft für medizinische Produkte, Berlin (Erfinder: **Ernst Flater** und **Siegmund Frommer**, Berlin), *Herstellung von Eiweiß-Halogen-Schwefelverbindungen*, dad. gek., daß man auf *Blutserum* (I) als Ausgangsstoff eine Lsg. von Halogen u. S in CS_2 zweckmäßig in der Wärme zur Einw. bringt. — Z. B. werden 2 kg I mit einer Lsg. von 20 g *J* u. 10 g *S* in 200 g CS_2 am W.-Bade erwärmt. Durch Abpressen wird die Fl. entfernt u. die M. getrocknet. Ausbeute etwa 130 g eines Prod. mit 11,86% J, 4,43% S. — In gleicher Weise läßt sich I in eine Verb. mit 12,80% Br u. 4,73% S bzw. 8,79% Cl u. 4,13% S überführen. Die Prodd. sind hell- bis dunkelbraune Pulver, die die Wrkg. des Sulfur. jodatum zeigen, ohne dessen Nebenwrkgg. (Jodismus) zu besitzen. (**D. R. P. 505 893** Kl. 12p vom 7/8. 1926, ausg. 26/8. 1930.) ALTPETER.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Darstellung des Hormons der Sexualorgane* unter Verwendung von CH_3OH als Extraktionsmittel, dad. gek., daß man die frischen, zweckmäßig zerkleinerten Sexualorgane mit CH_3OH in solcher Menge behandelt, daß die Methanolkonz. des Extraktgemisches unter 65% bleibt. — Hierzu vgl. E. P. 265 116; C. **1929**. I. 109. (**Oe. P. 118 740** vom 18/12. 1926, ausg. 11/8. 1930. D. Prior. 26/1. 1926.) ALTPETER.

T. Leahy, Limerick, Irland, *Tierheilmittel*. Das Mittel besteht aus *Lysol*, *Jodliniment* u. *Terpentin* u. soll gegen Fehlgeburt u. Rheumatismus dienen. (**E. P. 332 464** vom 26/9. 1929, ausg. 14/8. 1930.) SCHÜTZ.

Nicholas B. Dreyer, Halifax, Canada, *Mittel zum Wiederherstellen oder Verbessern von Pelzen* von Füchsen oder anderen pelztragenden Tieren, bestehend aus Arsenik (0,01 g), Schilddrüsenextrakt (1,5 g), Milchpulver (3 g) u. Zucker (1 g). (**Can. P. 274 839** vom 28/4. 1927, ausg. 25/10. 1927.) SCHMEDES.

Siegfried Ludwig Leichner, Berlin-Dahlem, *Herstellung von eine Wärmestauung erzeugenden Bädern*. Man verteilt *Reisstärkemehl* im Badewasser u. hält dieses durch von außen eingeführte oder darin entwickelte Gasbläschen, z. B. von CO_2, in Dispersion. (**Oe. P. 118 745** vom 27/10. 1927, ausg. 11/8. 1930. D. Prior. 16/6. 1927.) SCHÜTZ.

Paul Siedler, 40 Jahre Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft. 6. Nov. 1890 bis 6. Nov. 1930. Berlin: Verlag Chemie. [Komm. H. Haessel Comm.-Gesch., Leipzig] 1930. (99 S.) 4°. Subskr.-Pr. M. 5.—; Lw. M. 6.—.

G. Analyse. Laboratorium.

W. E. Macgillivray und **J. C. Swallow**, *Ein Kryostat für Temperaturen von 0 — 160°*. Ein Kryostat wird beschrieben, welcher zwischen 0 u. —140° die Temp. auf 0,01°, zwischen —140 u. —160° auf 0,02° genau automat. konstant hält. Kühlung durch fl. Luft, Füllung des Thermostaten mit Pentan. Empfindlicher H_2-Regulator. (Journ. scient. Instruments **7**. 257—60. Aug. 1930. Northwich, Brunner Mond u. Co.) SKALIKS.

—, *Das neue Tiefdruckmanometer nach Karl Willers*. Das neue Tiefdruckmanometer besteht aus einer oben geschlossenen, mit Hg gefüllten, unten in eine offene Capillare auslaufenden Röhre, aus der das Hg langsam in eine zweite, die erste umschließende Röhre übersteigt. Die zweite ist unten geschlossen, hat oben eine weite Öffnung u. ist mit Millimeterskala versehen. Durch Gummistopfen u. eine Glocke werden beide Röhren festgehalten u. abgeschlossen. Durch einen Dreiwegehahn wird das Manometer mit dem Destillierapparat, mit der Pumpe oder der Luft verbunden. Das Manometer wird von HEINR. FAUST, Köln, Neue Langgasse 4, geliefert. (Chem.-Ztg. **54**. 502. 28/6. 1930.) JUNG.

Frederick James Wilkins, *Die Anwendbarkeit der Interferenzmethode zur Messung der spezifischen Oberfläche von Kupfer*. Anwendung der Methode von CONSTABLE vgl. C. **1927**. II. 1670 auf *Cu*, das durch Erhitzen in Luft oder in einem bekannten Vol. O_2 oxydiert worden war, ergab bei nicht aktiviertem Cu Werte von *A* (Verhältnis

der spezif. zur scheinbaren Oberfläche) < 1; Zunahme von A mit der Dicke des Oxydfilms u. der Oxydationstemp. Aktivierung der Cu-Oberfläche durch Oxydation u. Red. führt zu A-Werten > 1, die aber noch von der Oxydationstemp. abhängen. Die Ergebnisse können durch die Annahme erklärt werden, daß der Oxydfilm Einschlüsse von unverändertem Metall enthält, wobei das Verhältnis Metall: Oxyd von den Oxydationsbedingungen abhängt. (Journ. chem. Soc., London **1930**. 1304—09. Juni. Cambridge, Lab. of Physical Chem.) KRÜGER.

Hans Wagner, *Über eine optische Methode zur Erkennung von Stoffen in Gemischen, Rückständen usw.* Vorläufige Mitt. Bei der Unters. unl. Salzsäurerückstände von Naturockern wurde eine opt. Prüfmethode entdeckt. Es sollte in einer sehr kleinen Substanzmenge neben Quarz u. Silicaten Schwerspat nachgewiesen werden, Flammenrk. u. mkr. Unters. versagten, dagegen ergab es sich, daß beim Einbetten in eine Fl., deren Brechungsindex mit einer der Komponenten übereinstimmt, Farberscheinungen schon mit bloßem Auge wahrnehmbar wurden. Verss. ergaben u. Mk. bei in Phenylsenföl eingebettetem Bariumsulfat intensive Blaufärbung. Auch in dem fraglichen Salzsäurerückstand wurde in Phenylsenföl Bariumsulfat durch die Blaufärbung festgestellt. Ebenso konnten in Gemischen von Tonerdehydrat u. Bariumsulfat beide Bestandteile nachgewiesen werden, u. zwar $BaSO_4$ durch Phenylsenföl, Tonerdehydrat durch Einbetten in Toluol. Durch Blaufärbung kann auch Tricalciumphosphat in Phenylsenföl, durch bronzegrüne Färbung Quarz in Phenol, durch Blaufärbung in Phenylsenföl Asbest, durch Violettfärbung Calciumsulfat in einer Mischung von Xylol u. Benzaldehyd identifiziert werden. Die Methode kann zum Nachweis von Bariumsulfat neben Calciumsulfat dienen. (Ztschr. angew. Chem. **43**. 686—87. 2/8. 1930. Stuttgart.) JUNG.

—, *Hilger-Röntgenstrahlenspektrograph.* Spektrograph nach dem Prinzip von SEEMANN-BOHLIN zum Gebrauch für Chemiker, Metallurgen, Mineralogen. (Journ. scient. Instruments **7**. 267—68. Aug. 1930.) SKALIKS.

F. C. Toy, *Verbessertes photoelektrisches Densitometer.* Der früher beschriebene App. (vgl. C. **1928**. I. 96) wurde verbessert, so daß ein einziger Beobachter in n. Tagesarbeit mit dem neuen App. ca. 1000 Messungen von Opacitätswerten zwischen 1 u. 10000 ausführen kann. (Journ. scient. Instruments **7**. 253—56. Aug. 1930. British Photograph. Res. Assoc. Lab.) SKALIKS.

W. Trzebiatowski, *Über die polarographische Methode.* Beschreibung der Methode von HEYROVSKÝ zur Unters. des Verlaufs der Elektrolyse mit der Hg-Tropfelektrode. (Przemysl Chemiczny **14**. 373—78. 20/8. 1930.) SCHÖNFELD.

A. E. Brodsky, *Zur Theorie der Chinhydronelektroden.* Allgemeine Theorie der Chinhydronelektroden verschiedener Art, insbesondere mit Berücksichtigung der Dissoziation von Hydrochinon. Es werden die Formeln in bezug auf den allgemeinsten Fall abgeleitet u. daraus Näherungsformeln gewonnen. Die Unterschiede zwischen den wahren u. den aus der Näherungsformel sich ergebenden p_H-Werten sind tabellar. zusammengestellt. (Ber. Ukrain. wiss. Forschungs-Inst. physikal. Chem. [ukrain.: Wisti Ukrainskogo Naukowo-Doslidtschogo Institutu fisitschnoi Chemii] **2**. 85—97. 1929. Dnepropetrovsk, Abt. f. chem. Thermodynamik.) KUTZELNIGG.

Rupert Jethro Best, *Die Anwendung der Chinhydronelektrode zur Messung der sauren Reaktion ungepufferter Lösungen.* Bei ungepufferten Lsgg. können mit der Chinhydronelektrode genau Werte nur im Gebiet $p_H = 1$ bis 5 erhalten werden. (Journ. physical Chem. **34**. 1815—17. Aug. 1930. Adelaide, Australien, Univ.) WRESCH.

L. Wolf, *Über die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentrationen bei Gegenwart von Neutralsalzen.* (Nach gemeinsamen Verss. mit **D. Rosenthal**.) Vff. bestimmten das Potential in der H_2-Elektrode bei dem Element

$$Pt \mid H_2 \mid \text{Pufferlsg.} + \frac{n\ KCl}{(n\ NaCl)} \mid \text{gesätt. } KCl \mid \text{gesätt. } KCl\ HgCl \mid Hg$$

sie überführten die in der Elektrode befindliche Fl. unter N_2 in ein Reagensglas, fügten dann die erforderliche Indicatormenge hinzu u. bestimmten den p_H-Wert im Doppelkeilcolorimeter nach BJERRUM-ARRHENIUS (K_E), sie bestimmten außerdem den p_H-Wert colorimetr. in der üblichen Weise (K_D). Die Differenz des aus dem Potential berechneten Wertes E u. K_D gibt den *Salzfehler* $E - K_D$, dieser setzt sich zusammen aus dem *wahren Salzfehler* $E - K_E$ u. dem *Wasserstoffeffekt* $K_E - K_D$. Bei Verwendung von Thymolblau u. Bromthymolblau als Indicatoren waren die wahren Salzfehler sehr gering (—0,02) u. lagen noch innerhalb der Fehlergrenze der colorimetr. Methode, bei Kresolrot u. Bromkresolrot waren sie größer (—0,14). Der Wasserstoff-

effekt nimmt verschiedene Werte an, er scheint auch von der Art der Kationen abhängig zu sein. Genaueres läßt sich über den Wasserstoffeffekt noch nicht sagen, doch zeigen diese Verss., daß K- u. Na-Phosphatpuffer bei Ggw. von KCl u. NaCl in der H_2-Elektrode verändert werden. Die elektrometr. Methode kann daher in den Fällen, bei denen das Auftreten von Salzfehlern beobachtet wird, nicht als Standardmethode verwendet werden. (Ztschr. Elektrochem. **36**. 803—05. Sept. 1930. Berlin.) WRESCHNER.

Wilder D. Bancroft und **Herbert L. Davis**, *Der Einfluß von Substituenten auf Indicatoren.* Die neuere Theorie definiert Indicatoren als Säuren oder Basen, deren ionogene Form andere Konstitution u. Farbe besitzt als die Pseudo- oder Normalform. Die Indicatorgleichgewichte können durch einfache mathemat. Gleichungen ausgedrückt werden, die deutlich betonen, daß der saure oder bas. Charakter eines Indicators seine wesentliche Eig. ist. Die Einführung negativer Gruppen in eine Indicatorbase schwächt den bas. Charakter, während durch Substitution positiver Gruppen eine stärkere Base gebildet wird. Die entgegengesetzte Wrkg. ergibt sich bei Indicatorsäuren. In beiden Fällen wird durch die eingeführten Gruppen das sekundäre (tautomere) Gleichgewicht im entgegengesetzten Sinne beeinflußt wie das primäre (Ionisations)-Gleichgewicht. Wird eine Indicatorbase geschwächt, so sinkt ihr p_K-Wert (das p_H der halben Umwandlung); wird eine Indicatorsäure schwächer durch Substitution positiver Gruppen so steigt der p_K-Wert. Die Einführung negativer Gruppen in das Mol. eines sauren oder bas. Indicators gibt daher stets einen Indicator mit niedrigerem p_K, während durch die Substitution positiver Gruppen stets Indicatoren mit höherem p_K entstehen. Dieses Verh. wird an den Reihen der *Nitrophenole* u. *Aminoazoindicatoren* demonstriert. (Journ. physical Chem. **34**. 1797—1814. Aug. 1930. Cornell Univ.) WRESCHNER.

L. J. P. Keffler, *Calorimetrische Untersuchungen.* III. Mitt. *Technisches bei ganz genauer, adiabatischer Bombencalorimetrie.* (II. vgl. C. **1929**. I. 1197; IV. C. **1930**. II. 426.) Eine Genauigkeit von 0,0001° ist anzustreben. Platinwiderstandsthermometer sind unbequem. Vf. arbeitet mit einem guten, in 0,01° geteilten u. von der P. T. R. bis auf 0,001° kalibrierten BECKMANN-Thermometer, das mkr. auf 0,0001° abgelesen wird. Bei allen Verss. wird genau das gleiche Temp.-Intervall benutzt. Leerverss. mit Rührung u. verschiedener Temp.-Differenz zwischen Mantel u. Calorimeter zeigen, daß die Genauigkeit von 0,0001° tatsächlich zu erreichen ist. Die adiabat. Heizung des Mantels wird verbessert (Elektrolyse von H_2SO_4 zwischen dreieckigen Cu-Elektroden, deren Eintauchtiefe schnell von Hand zu regulieren ist). Gleich nach der Zündung kann die Temp.-Differenz zwischen Mantel u. Calorimeter auf 0,1°, später auf 0,01° verkleinert werden. (Journ. physical Chem. **34**. 1006—12. Mai 1930. Liverpool, Univ.) W. A. ROTH.

Axel Danielson, *Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd mit der Jodpentoxydmethode.* Beschreibung der im Stockholmer Gaswerk gebräuchlichen Ausführungsform der Methode von SCHLÄPFER. (Teknisk Tidskr. **60**. 5—8. 1930.) KRÜGER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

J. D. Blakeley, **J. M. Preston** und **F. Scholefield**, *Bestimmung des aktiven Chlors in Hypochloritlösungen.* (Amer. Dyestuff Reporter **19**. 549—52. 1/9. 1930.— C. **1930**. II. 2160.) FRIEDEMANN.

Ernest Kahane, *Die Bestimmung des Natriums nach der Uranylmethode.* Die annähernde Richtigkeit der Analysen von BLANCHETIÈRE (C. **1923**. IV. 632) beruht auf der Kompensation von 2 entgegengesetzten Fehlern, dem falschen Analysenfaktor u. der unvollständigen Fällung des *Na-Mg-Uranylacetats* innerhalb von $^1/_2$ Stde. Das gefällte sowie das bei 105° im Trockenschrank oder im Vakuum über H_2SO_4 getrocknete Salz enthält 6 Moll. H_2O; bei beginnender Rotglut (Tiegel während der Verbrennung der Acetate offen) Übergang in $3UO_3 \cdot MgO \cdot {}^1/_2Na_2O$, in der Hitze ziegelrot, k. eigelb, nicht hygroskop., in W. unl., in verd. Säuren leicht u. vollständig l. Mit dem Reagens von BLANCHETIÈRE konnte Vf., wahrscheinlich wegen der beträchtlichen Löslichkeit des Tripelsalzes in den wss. Lsgg., bei keiner Modifikation der Bedingungen brauchbare Resultate erhalten. Vf. verwendet daher ein wss.-alkoh. Reagens (vgl. Bull. Soc. chim. France [4]. **43** [1928]. 425) (32 g krystall. Uranylacetat, 100 g Mg-Acetat, 20 ccm Eg., 500 ccm A. [90%], dest. W. auf 1000 ccm); Fällung der annähernd neutralen Lsg. in $^1/_2$ Stde. in der Kälte vollständig. NH_4, Li, Mg, Ca stören nicht, K erst in 10—100-facher Menge des Na, Schwermetalle erst in großem Überschuß. Pro mg Na u. pro ccm Fl. mindestens 2,5 ccm Reagens anwenden. Einmal mit der Fällungsfl., 2—3-mal mit 95%ig. A. waschen; Zus. des Nd. $3(CH_3COO)_2UO_2$, $Mg(CH_3COO)_2$,

$Na(CH_3COO),8H_2O$ (nicht $9H_2O$, wie früher angegeben). Ermittlung des Na gravimetr. nach dem Trocknen ($^1/_2$ Stde. bei 110°; oberhalb 125—130° Zers. unter Verlust von Essigsäure u. W.) oder Calcinieren bei beginnender Rotglut (Tiegel zuerst offen) zu U_2O_7Mg, $^1/_2U_2O_7Na_2$, volumetr. mit $KMnO_4$ nach Red. mit Al oder Cu in schwefelsaurer Lsg. oder colorimetr. nach TISSIER u. BÉNARD (C. **1928**. II. 2582). Wiedergewinnung des $UO_2\cdot(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$: Die vereinigten Mutterlaugen mit NH_4Cl u. NH_3-Überschuß in der Siedehitze behandeln, den Nd. von NH_4-Uranat waschen, trocknen, bei 300° calcinieren, Rückstand nach COURTOIS (Dissertation Paris [1914], S. 32) durch Zusatz von 50 ccm Eg. zu der auf 80° erhitzten Suspension von 100 g Rückstand in 6—700 ccm W., Eindampfen der Lsg. auf 2—300 ccm u. Krystallisation bei Zimmertemp. in $(CH_3\cdot COO)_2UO_2\cdot 2H_2O$ überführen. (Bull. Soc. chim. France [4]. **47**. 382—404. April 1930.) KRÜGER.

H. Leitmeier und **F. Feigl**, *Der Nachweis von Magnesium in Mineralien.* Zum Nachweis von Mg in Mineralien wird eine Lsg. von 0,02 g Nitrobenzolazoresorcin in 100 ccm 2-n. NaOH verwandt. Mit 3—4 Tropfen dieser Lsg. entsteht bei Ggw. von Mg-Salzen eine blaue flockige Adsorptionsverb. Die Empfindlichkeit der Rk. ist 1 : 1 250 000. Störend wirken nur Ni, Co u. Cd, nicht aber Ca. Mineralien, welche sehr viel Mg oder in alkal. Lsg. leicht abspaltbares Mg enthalten, werden schon in der Kälte durch einige Tropfen blau angefärbt, andere durch Kochen in der alkal. Lsg. Die Silicate schließt man am besten durch Glühen mit Soda am Platindraht auf, löst in HCl u. gibt das Reagens zu, oder aber schließt durch HF auf, raucht ab, nimmt mit HCl auf u. versetzt mit der Lsg. Die Deutlichkeit der Rk. wird erhöht, wenn die wss. Lsg. mit Chlf. ausgeschüttelt wird. Es bildet sich dann an der Grenzfläche ein deutlicher blauer Ring. (Mineralog. petrograph. Mitt. Abt. B der Ztschr. Kristallogr. etc. **40**. 325—34. 1930. Wien, Mineralog. u. II. Chem. Inst. d. Univ.) ENSZL.

Rufus D. Reed und **James R. Withrow**, *Zirkon.* VI. *Anwendung eines Dispersums beim Nachweis von Kaliumspuren durch Zirkonsulfat.* (V. vgl. C. **1930**. I. 1185.) Bei der Nachprüfung auf geringe Mengen einer Substanz kann die Neigung zur Übersättigung aufgehoben werden durch Einführung einer sehr geringen Menge der erwarteten Substanz in feinverteiltem Zustande. Diese Erscheinung wurde zur Beschleunigung des K-Nachweises durch $Zr(SO_4)_2$ angewandt. Die Empfindlichkeit des Reagens wurde durch die Ggw. des Dispersums von 0,48 mg auf 0,32 mg K auf 2 ccm Lsg. erhöht. Durch das $Zr(SO_4)_2$ wurde K nicht vollständig aus der Lsg. entfernt. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2666—68. Juli 1930. Columbus, The Ohio State Univ., Chem. Engineer Dep.) SCHUSTERIUS.

P. Krüger, *Über die Manganbestimmung in Kobaltstählen.* Das Verf. von HALLBAUER u. KRÜGER, C. **1927**. II. 142) wurde abgeändert wegen des Einflusses organ. Substanzen auf $KMnO_4$. Das Material wird in HNO_3 unter Zusatz von Flußsäure gel., gekocht, verd. u. mit Zinkoxyd gefällt, nach dem Filtrieren eingeengt, mit Kaliumnitritlsg. u. konz. HNO_3 versetzt, bis die überstehende Fl. farblos ist; der gelbe Nd. wird abfiltriert, im Filtrat wird nach Zerstörung der salpetrigen Säure Zinkoxyd zugesetzt u. mit $KMnO_4$ titriert. Die Methode hat sich bei der Unters. aller Co-haltigen Stähle gut bewährt. (Ztschr. angew. Chem. **43**. 687. 2/8. 1930. Siemensstadt.) JUNG.

J. Kassler, *Bestimmung des Mangans in kobalthaltigen Stählen.* Die Best. von Mn in Stahl läßt sich nach der Methode von PROCTER-SMITH in Ggw. von Co nicht ausführen. Die Best. gelingt aber, wenn Co vorher entfernt u. das Mn durch Ammoniumpersulfat als MnO_2 gefällt wird. Das wieder gel. MnO_2 wird dann nach PROCTER-SMITH oxydiert u. titriert. (Chem.-Ztg. **54**. 733—34. 20/9. 1930. Kladno.) JUNG.

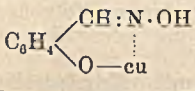
Jean, *Mitteilung über eine Methode zur Fällung und Bestimmung kleiner Mengen von Quecksilber.* Um *Hg* in Lsgg., die weniger als 0,1 g im Liter enthalten, zu bestimmen, wird es mit Thiosulfat als Sulfid gefällt u. an $CaCO_3$ adsorbiert. In der Lsg. des Nd. läßt es sich nach RUPP u. LEHMANN titrieren. Ausführung: Die Lsg. des Hg^{II} wird mit 0,5 g $CaCO_3$ u. 5 ccm HCl zum Sieden erhitzt. Durch Zusatz von 5 ccm 10%ig. Lsg. von Natriumthiosulfat fällt man das Hg als HgS u. neutralisiert dann mit konz. Sodalsg. Nach dem Abkühlen u. Absetzen filtriert man durch einen GOOCH- oder Glasfiltertiegel, der vorher mit ca. 0,5 g $CaCO_3$ in wss. Aufschlämmung beschickt ist. Die Filterplatte des GOOCH-Tiegels wird vor dem Eintragen des Kalks mit einer doppelten Lage Filtrierpapier bedeckt. Der durch Durchsaugen von Luft, dann im H_2SO_4-Vakuum getrocknete Nd. wird in 4—5 ccm HCl u. 5 ccm Bromwasser gel. Man gibt 2 ccm Formalin u. nach Umschütteln 5 ccm Natronlauge zu, säuert nach vollständiger Red. mit 5 ccm Eg. an u. versetzt mit 2 ccm 20%ig. KJ-Lsg. u. 20 ccm

$^1/_{50}$-n. Jodlsg. Nach der Auflösung des Hg gibt man 1 ccm verd. HCl zu u. titriert den Überschuß an J mit Thiosulfat. 1 ccm verbrauchte $^1/_{50}$-n. Jodlsg. = 2 mg Hg. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux **68**. 102—07. 1930. Bordeaux, Faculté de Med. et de Pharm.) HERTER.

J. Golse, *Volumetrische Bestimmungsmethode, die auf sehr kleine Mengen Silber anwendbar ist, beruhend auf der Fällung dieses Metalls durch verdünnte Lösungen von Quecksilberjodid.* (Vgl. C. **1930**. II. 428.) Das l. c. beschriebene Verf. zur Titration von *Ag* wird noch empfindlicher, wenn man zur Fällung eine Lsg. von 2,5 g KJ u. 3,5 g HgJ_2 im Liter benutzt. Der entstehende Nd. hat die Zus. $2\,AgJ,HgJ_2$, enthält also auf 1 Mol. Ag 2 Moll. J. Da aber stets etwas AgJ mitgefällt wird, ist eine Korrektur anzubringen. Die gefundene Silbermenge *a* ist bei Mengen unter 15 mg um $0{,}002\,a^2$, bei größeren Mengen um $0{,}00125\,(10\,a + a^2)$ zu vermehren. Das Verf. eignet sich für mikrochem. Beststs. Hierfür wird eine genaue Arbeitsvorschrift gegeben. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux **68**. 53—64. 1930.) HERTER.

J. Golse, *Vollständige Ausfällung des Kupfers als Cuprorhodanid. Anwendung der Bestimmungsmethode für Rhodanide mit Natriumhypobromit zu seiner volumetrischen Bestimmung.* Man kann *Cu*, das als Sulfat oder Chlorid vorliegt, sehr genau bestimmen, indem man es mit KCNS u. Na_2SO_3 als CuCNS fällt u. den Überschuß an Rhodanid mittels Hypobromit titriert. Ausführung: Die nicht mehr als 170 mg Cu enthaltende Probe wird mit W. auf 25 ccm gebracht, mit 25 ccm 0,1-n. KCNS versetzt, dann tropfenweise mit 5%ig. Natriumsulfitlsg. bis zur völligen Entfärbung der über dem Nd. stehenden Fl., worauf man noch 1—2 Tropfen Sulfit zugibt. Man entfernt den Überschuß an SO_2 durch Ansäuern mit 1 ccm 1 : 5 verd. HCl u. Zugabe von 0,25 g $CaCO_3$, füllt auf 100 ccm auf, filtriert klar, säuert 10 ccm Filtrat mit 1—2 Tropfen verd. HCl an u. entfernt die letzten Spuren SO_2 durch tropfenweisen Zusatz von $^1/_{20}$-n. Jodlsg. Nun macht man wieder alkal. u. bestimmt das überschüssige Rhodanid nach C. **1930**. I. 1660. Bei Mengen von 1 mg oder weniger Cu arbeitet man mit geringeren Mengen der Reagentien u. verwendet $^1/_{20}$—$^1/_{100}$-n. Maßfll. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux **68**. 64—72. 1930.) HERTER.

Fritz Ephraim, *Über ein neues Reagens zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Kupfers. Salicylaldoxim* bildet ein *Cu-Salz*, welches sich vorzüglich zum Nachweis u. zur Best. des Cu eignet, da es neben allen anderen Metallen aus saurer, am besten essigsaurer Lsg. quantitativ ausfällt. Das flockig-krystallin., gut filtrierbare, gelbgrünlich weiße Salz besitzt die Zus. $(C_7H_6O_2N)_2Cu$, stellt aber wahrscheinlich einen inneren Komplex nebenst. Konst. dar.



Die Vorteile des Salicylaldoxims vor Cupron (FEIGL, C. **1923**. IV. 908) u. Cupferron (BAUDISCH) werden dargelegt. Auch andere Metalle geben mit Salicylaldoxim in schwach alkal. oder neutraler Lsg. Ndd. von komplexen Salzen, welche sich aber schon bei sehr geringen Säurekonzz. lösen u. aus saurer Lsg. gar nicht ausfallen. Charakterist. ist das tief braunviolette, aber l. Ferrisalz. Die Ni- u. Co-Salze lösen sich in Säure am schwersten, fallen aber trotzdem aus sehr schwach saurer Lsg. nicht aus. — Reagens: 1 g Oxim in 5 ccm A. lösen, in 95 ccm W. von 85° gießen, nach Wiederlsg. der Ölsuspension filtrieren. — Qualitativer Nachweis: Zu prüfende Lsg. neutralisieren, mit Essigsäure schwach ansäuern, Reagens zusetzen. Bei 1 Teil Cu auf 100 000 Teile W. noch dicker Nd., bei 1 : 1 000 000 noch eben Opalescenz. — Quantitative Best.: Zu fällende Lsg. mit NaOH bis zu bleibendem Nd. versetzen, diesen mit einigen Tropfen Essigsäure lösen, Reagens zugeben, bis kein weitererNd. mehr erfolgt, jedoch erheblichen Überschuß vermeiden. Nd. durch Berliner Porzellantiegel A I mit porösem Boden filtrieren, mit k. W. waschen, u. zwar bevor sich der Bodensatz spaltet, bis das Waschwasser mit $FeCl_3$ keine Färbung mehr gibt, dann scharf absaugen u. bei 100—105° trocknen. Beleganalysen (Trennung von anderen Metallen) im Original. Bei As wurde aus salzsaurer Lsg. gefällt, dann mit Na-Acetat abgestumpft. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 1928—30. 17/9. 1930. Bern, Univ.) LINDENBAUM.

W. Lewenson und **A. Kotschmarew**, *Einige Fragen der Geologie des Erdöls und die seltenen Elemente. Über dreiwertiges Vanadium als eine mögliche Basis der geologischen Korrelation und über fünfwertiges Vanadium als Orientierungsindex der Bituminosität und über die Methodik ihrer getrennten Bestimmung.* Die Mitt. über die Unters. der stratigraph. Korrelation nach dem Geh. an seltenen Elementen u. ihre Bedeutung für die Geologie des Erdöls müssen im Original nachgelesen werden. — Für die *Trennung von* V^{III} u. V^{V} in Silicatgesteinen wurde versucht, eine brauchbare Methode

auszuarbeiten. Die Verss. wurden zunächst mit künstlichen Gemischen von V_2O_5, V_2O_3, $V_2O_2Cl_4$ (Mengen von 0,03—0,08%) mit $Na_2Si_2O_5 \cdot 2 H_2O$, $CaCO_3$ u. $Al_2(SO_4)_3$ (gel. in W.) ausgeführt. Prinzip der Methode: 1. Für V^v: Zers. des Gesteins mit H_2SO_4 u. HF unter Vermeidung von Oxydation, Entfernung der niederen V-Oxyde u. von Elementen, die in verschiedenen Oxydationsstufen vorkommen können. Zers. der organ. Substanz, Red. zu V_2O_4 u. Titration mit Permanganat. 2. Für Gesamt-V: Zers. des Gesteins mit den gleichen Reagenzien, jedoch ohne Schutz vor Oxydation, Überführung der niederen V-Oxyde in höhere Oxyde, Zers. der organ. Substanz, Entfernung der Elemente, die Verbb. verschiedener Wertigkeit bilden, Red. zu V_2O_4 u. Titration mit Permanganat. (Petroleum-Ind. Azerbeidschan [russ.: Aserbeidschanskoe Neftjanoe Chosjaistwo] **10.** 74—89. 1930.) SCHÖNFELD.

D. D. Peirce und **L. F. Yntema**, *Elektrometrische Untersuchungen der Fällung von Niobium und Tantal und von Molybdän und Wolfram.* Die Unters. der p_H-Werte für die Fällung der Nb- u. Ta-Säuren aus alkal. Lsgg. zeigte, daß es unmöglich ist, die Elemente *Nb* u. *Ta* durch Regulierung des Säuregrades zu trennen. Bei entsprechenden Unterss. für *Mo* u. *W* wurde ein erheblicher Unterschied in den Krümmungspunkten der Titrationskurven gefunden, es bildeten sich aber keine Ndd. an diesen Punkten. Um eine Fällung zu erzielen, mußten die p_H so niedrig gehalten werden, daß beträchtliche Mengen beider Säuren aus einem Gemisch gleichzeitig ausfielen. (Journ. physical Chem. **34.** 1822—25. Aug. 1930. Urbana, Illinois.) WRESCHNER.

Fr. Durdik, *Neue Fortschritte auf dem Gebiete des Platinprobierens.* Vf. berichtet, wie man Abstriche auf dem Probierstein durch Behandlung mit chem. Lsgg. qualitativ u. quantitativ (in der Hauptsache colorimetr.) auf Geh. an Edelmetall u. insbesondere *Platin* untersuchen kann. Er hat gefunden, daß *Königswasser* bei gewöhnlicher Temp. auf das fein verteilte Metall des Pt-Striches nur bei langer Einw. reagiert, daß Lsgg. von *Brom* u. *Jod* den Pt-Strich ziemlich angreifen, daß die Lsgg. von Alkalimetallsalzen das fein verteilte Pt auflösen u. daß auch frisch bereitete Lsgg. von Ammonsalzen in Königswasser das aufgetragene Pt stark angreifen. Diese Tatsachen ermöglichen es, in kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temp. den Pt-Geh. auf 5—10 Tausendteile zu bestimmen. (Dtsch. Goldschmiede-Ztg. **33.** 417—21. 6/9. 1930.) WINKELMANN.

F. Feigl und **P. Krumholz**, *Zur analytischen Auswertung von Katalysenreaktionen: Nachweis von Palladium neben anderen Platinmetallen.* Vgl. C. **1930.** I. 2128. Die von C. ZENGHELIS (Ztschr. analyt. Chem. **48** [1909]. 700) beobachtete erhöhte Rk.-Fähigkeit der an Pd adsorbierten Gase H u. CO werten Vff. für einen Nachweis von Pd aus. Durch Pd aktiviertes CO vermag die komplexe Phosphormolybdänsäure zu Molybdänblau zu reduzieren. Vff. führen diese Red.-Wrkg. auf eine mit der Adsorption zusammenhängende Strukturänderung des CO-Moleküls zurück.

Zum Nachweis des Pd wird 1 ccm der schwach sauren Lsg. mit 5 Tropfen einer 5%ig. Phosphormolybdänsäurelsg. versetzt u. bei Siedetemp. ein rascher Strom von CO durchgeleitet; je nach der Pd-Menge entsteht sofort oder nach einigen Minuten Blau- bis Grünfärbung. Erfassungsgrenze: 0,025 γ im ccm. Die äußerst geringe Eigenreaktion von Pt- u. Rh-Lsgg. führen Vff. auf einen geringen Pd-Geh. zurück. Da die Eigenfarbe von Ir-, Os- u. Ru-Salzen die Erkennung von Molybdänblau beeinträchigt, empfehlen Vff. Ausschütteln des etwa gebildeten Molybdänblaus mit Amylalkohol. Au-, Hg- u. Ferrisalze beeinträchtigen die Empfindlichkeit des Pd-Nachweises. Störend wirken ferner größere Konzz. von H_3AsO_4 u. H_3AsO_3 sowie andere starke Oxydations- u. Reduktionsmittel. Sonstige Metallsalze beeinträchtigen den Nachweis nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63.** 1917—19. 17/9. 1930. Wien, II. Chem. Univ.-Inst.) BONDI.

Organische Substanzen.

I. B. Johns, **W. D. Peterson** und **R. M. Hixon**, *Darstellung einiger Organomercurinitrate und ein Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbers, welches auch auf verdünnte Lösungen derartiger Verbindungen anwendbar ist.* In Verb. mit früheren Unterss. (C. **1927.** II. 1340) wurden einige bekannte u. neue *Organomercurinitrate* dargestellt. — *Methylmercurinitrat*, $CH_3 \cdot HgNO_3$. Alkoh. $AgNO_3$-Lsg. mit geringem Überschuß von $CH_3 \cdot HgJ$ schütteln, bis Filtrat Ag-frei, nach Zusatz von W. erwärmen, absaugen, im Luftstrom verdampfen. Reinigung durch Einengen der wss. Lsg. bis zum Krystallbrei u. Abpressen. Weiß, F. 59°, lichtbeständig, stark zerfließlich. Erzeugt auf der Haut schmerzhafte Blasen. — *Äthylmercurinitrat*, $C_2H_5 \cdot HgNO_3$. Analog. F. 87°, schwerer l. u. besser krystallisierend. 1 l W. von 25° löst 6,96 g. — *Butylmercurinitrat*, $C_4H_9 \cdot HgNO_3$. Aus $C_4H_9 \cdot HgBr$. Aus Ä., F. 39,5—40°, sehr unbeständig, nicht farb-

los erhalten. 1 l W. von 25° löst 0,956 g. — *Benzylmercurinitrat*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HgNO_3$. Äth. Lsg. von $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HgCl$ mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. 1 Stde. schütteln, Filtrat bei tiefer Temp. im Vakuum verdampfen. Rhomb. Nadeln aus Ä., F. 90—91° (Zers.), welche sich langsam zers. 1 l W. von 25° löst 0,93 g. — Anschließend wird ein Verf. zur Best. des Hg in den Verbb. $R \cdot Hg\,Hal$ u. $R \cdot HgNO_3$ angegeben. Eine ca. 0,25 g HgS entsprechende Menge mit 100 ccm W. u. 5 ccm Br milde erwärmen, schließlich Br fortkochen, letzte Spuren durch $NaHSO_3$ entfernen, Hg wie üblich als HgS bestimmen. Etwa gebildete organ. Br-Verbb. werden vorher abfiltriert. Das Hg kann so auch in sehr verd. Lsgg. obiger Verbb. bestimmt werden. Ist J zugegen, so wird der HgS-Nd. in KSH-Lsg. gel., NH_4NO_3 zugesetzt, das meiste NH_3 fortgekocht, HgS wie üblich bestimmt. Beleganalysen im Original. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2820—22. Juli 1930. Ames [Iowa], State Coll.) Lindenbaum.

Burnham S. Walker und **Otis Edward Alley**, *Der Nachweis kleiner Mengen von Kohlenoxyd in Äthylen.* Vergleichende Unterss. ergaben, daß alle Methoden zum Nachweis von CO in Äthylen, die Brom oder rauchende H_2SO_4 benutzen, fehlerhaft sind, weil CO zu CO_2 dabei oxydiert wird. Das Reagens von Manchot u. Scherer, Silberhydroxyd in Pyridin (C. **1927**. I. 1710) scheint spezif. für CO in Ggw. von Äthylen zu sein unter bestimmten Alkalinitätsbedingungen. Die quantitative Best. muß erst noch weiter ausgebaut werden. Von anderen Methoden wird als die beste für Krankenhauslaboratorien die Pyrotanninsäuremethode von Sayres, Yant u. Jones (C. **1924**. I. 1066) empfohlen. (Current Res. Anesthesia Analgesia **8**. 227—29. Juli-Aug. 1929.) Jung.

Charles F. H. Allen, *Identifizierung von Carbonylverbindungen mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazins.* Aliphat. Aldehyde u. Ketone können mit den üblichen CO-Reagenzien nicht zuverlässig identifiziert werden, weil die Derivv. meist ölig sind. Vf. fand, daß *2,4-Dinitrophenylhydrazin* ein recht geeignetes Reagens ist, wie übrigens schon Brady u. Elsmie (C. **1926**. I. 2610) an einigen Beispielen gezeigt haben. Dasselbe ist leicht u. billig darstellbar, gibt mit den meisten aliphat. CO-Verbb. krystallin. Derivv. u. kann auch in Ggw. von W. verwendet werden. — Darst.: 14 g N_2H_4-Sulfat u. 35 g K-Acetat in 50 ccm W. 5 Min. kochen, 30 ccm A. zugeben, nach Erkalten filtrieren, K_2SO_4 mit h. A. nachwaschen, Lsg. von 20,2 g 2,4-Dinitrochlorbenzol in 100 ccm A. zugeben, 1 Stde. unter Rühren kochen. Krystalle aus Essigester, F. 192°. — Qualitativer Nachweis: 1 g des Hydrazins mit 100 ccm A. kochen, nach Abkühlen 5 ccm davon (Nd. schadet nichts) mit 5 ccm A. u. einigen Tropfen der CO-Verb. versetzen, zum Kochen erhitzen, 1—2 Tropfen konz. HCl zugeben, 2 Min. kochen, W. bis zur beginnenden Trübung zufügen, Prod., wenn nötig, aus A. umkrystallisieren, evtl. unter Zusatz von Essigester oder Chlf. — Darst. größerer Mengen: 2 g des Hydrazins mit geringem Überschuß der CO-Verb. in 100 ccm A. + 2 ccm konz. HCl. 2 Min. kochen. — Die CO-Verbb. sollen möglichst rein sein. Das Reagens eignet sich nicht so gut für α-Oxyketone vom Acyloin- u. Benzointypus, weil hier die Hydrazonbldg. langsam erfolgt u. leicht Oxydation eintritt. — *2,4-Dinitrophenylhydrazone von Aldehyden*: *Formaldehyd*, F. 155°. *Acetaldehyd*, F. 147°. *Propionaldehyd*, F. 155°. *n-Butyraldehyd*, F. 122°. *Isobutyraldehyd*, F. 182°. *n-Valeraldehyd*, F. 98°. *Isovaleraldehyd*, F. 123°. *Trimethylacetaldehyd*, F. 210°. *n-Capronaldehyd*, F. 104°. *n-Önanthaldehyd*, F. 106°. *n-Caprylaldehyd*, F. 106°. *n-Pelargonaldehyd*, F. 96°. *n-Caprinaldehyd*, F. 104°. *Undecanal*, F. 104°. *Laurinaldehyd*, F. 106°. *Acrolein*, F. 165°. *α-Methyl-β-äthylacrolein*, F. 159°. *Citronellal*, F. 78°. *Citral a*, F. 108—110°. *Citral b*, F. 96°. *α-n-Amylzimtaldehyd*, F. 164°. — *2,4-Dinitrophenylhydrazone von Ketonen u. Ketonsäuren*: *Aceton*, F. 128°. *Methyläthylketon*, F. 115°. *Methyl-n-propylketon*, F. 141°. *Methyl-n-butylketon*, F. 106°. *Methyl-n-amylketon*, F. 89°. *Methyl-n-hexylketon*, F. 58°. *Methyl-n-nonylketon*, F. 63°. *Methyl-n-undecylketon*, F. 69°. *Methylisopropylketon*, F. 117°. *Methylisobutylketon*, F. 95°. *Methylisoamylketon*, F. 95°. *Methylisohexylketon*, F. 77°. *Pinakolin*, F. 125°. *Diäthylketon*, F. 156°. *Di-n-propylketon*, F. 75°. *Äthyl-n-propylketon*, F. 130°. *Äthylisobutylketon*, F. 75°. *Allylaceton*, F. 104°. *Methylheptenon*, F. 81°. *Pseudojonon*, F. 143°. *Mesityloxyd*, F. 200°. *Cyclopentanon*, F. 142°. *Cyclohexanon*, F. 160°. *Methylcyclohexylketon*, F. 140°. *Carvon*, F. 189°. *Menthon*, F. 145°. *Benzalaceton*, F. 223°. *Benzalacetophenon*, F. 208°. *Benzil*, F. 185°. *Acetophenon*, F. 237°. *α-Indanon*, F. 258°. *n-Butyroin*, F. 99°. *Benzoin*, F. 234°. *Brenztraubensäure*, F. 213°. *Lävulinsäure*, F. 92°. *Oxomalonsäureäthylester*, F. 128°. *Benzoylameisensäuremethylester*, F. 171°. (Journ. Amer. chem. Soc. **52**. 2955—59. Juli 1930. Montreal [Canada], Mc Gill Univ.) Lindenbaum.

Georges Denigès, *Mikrochemische Identifizierung von Cryogenin.* Aus seiner Lsg. in einem Gemisch von 1 Vol. A. u. 2 Voll. Chlf. scheidet sich *Cryogenin* (*m-Benzamidosemicarbazid*) in Form charakterist. hexagonaler Krystalle ab, die abgebildet sind. Die Lsg. des Rückstandes in 1%ig. $KClO_3$ färbt sich auf Zusatz von HCl orange u. wird nach Übersättigen mit NaOH violett. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux **68**. 49 bis 51. 1930.) HERTER.

Georges Denigès, *Colorimetrische Bestimmung von Cryogenin.* (Vgl. vorst. Ref.) Die im vorst. Ref. beschriebene Farbrk. kann zur colorimetr. Best. von *Cryogenin* benutzt werden. Ausführung: Die wss. Lsg., die 0,1—10 g im Liter enthalten soll, wird mit der gleichen Menge einer 0,05%ig. Lsg. von $KClO_3$ u. dem gleichen Vol. konz. HCl (D. 1,18) vermischt u. nach $^1/_2$ Stde. mit einer ebenso hergestellten Standardlsg. verglichen. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux **68**. 51—52. 1930.) HERTER.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Arendina G. Kroese und **F. J. Nieuwenhuyzen**, *Methode zur Bestimmung kleiner Silicium- und Calciummengen in den Lungen.* Vff. beschreiben ein neues Verf. zur Best. von Ca u. Si (evtl. auch P) in großen Mengen organ. Substanz. Letztere wird bei niedriger Temp. in SiO_2-freien Apparaten ohne Gebrauch von Pt-Gefäßen verascht. (Biochem. Ztschr. **225**. 208—11. 28/8. 1930. Delft, Techn. Hochsch., Hygien. Inst.) SIMON.

Shungo Osato und **Mutsuo Heki**, *Mikrobestimmung von Lipoiden in Geweben.* Zur Extraktion der Lipoide aus Gewebestückchen wird zur Vermeidung der Anwendung eingreifender chem. Verff. oder hoher Tempp. die mechan. Zerkleinerung des Gewebes nach Erfrierung desselben empfohlen: das Gewebe wird auf einem Bruchstück eines Reagensglases gewogen u. zusammen mit dem Glasstückchen in einem Mörser zerrieben, der in einer Gefriermischung aufgestellt ist. Das dabei entstehende Glaspulver unterstützt die Zertrümmerung des Gewebes beim Reiben. Nach Hinzufügen von etwas W. u. erneutem Gefrierenlassen wird das Zermahlen im Mörser wiederholt. Die Extraktion des Gewebsbreis geschieht mit A.-Ä.-Gemisch. Vergleichende Unterss. ergaben die Zuverlässigkeit der so vorgenommenen Extraktion hinsichtlich der Fettsäuren, des Cholesterins u. der Phosphatide. Für die Digitoninmethode von WINDAUS zur gravimetr. Cholesterinbest. werden einige Modifikationen empfohlen, die eine schnellere Bldg. des Digitonin-Cholesterin-Nd. bewirken sollen. (Journ. biol. Chemistry **87**. 541—57. Juli 1930. Kanazawa [Japan], II. med. Klin., Kanazawa Med. School.) H. WOLFF.

A. Baudouin und **J. Lewin**, *Eine neue Methode zur Chlorbestimmung in biologischen Flüssigkeiten.* Die Enteiweißung wird durch Zusatz von Chromsäure im Überschuß vorgenommen; im eiweißfreien Filtrat wird die überschüssige Chromsäure durch NaOH neutralisiert u. das Cl mit Silbernitrat nach MOHR titrimetr. bestimmt, wobei das gebildete K-Chromat als Indicator dient. Da die Chromsäurelsg. nicht haltbar ist, wird der zu untersuchenden Fl. eine K-Chromatlsg. zugesetzt, aus der durch Zusatz von verd. HNO_3 die Chromsäure gebildet wird. (Compt. rend. Soc. Biol. **104**. 485—86. 6/6. 1930.) H. WOLFF.

Bruno Kisch, *Zur Xanthydrolmethode der Harnstoffbestimmung in tierischen Flüssigkeiten.* Vf. berichtet über Erfahrungen bei Verwendung eines A.-unl. Xanthydrolderiv. bei der FOSSEschen Rk., u. über deren Ausführung als Mikromethode bei Unters. harnstoffreicher Medien. (Biochem. Ztschr. **225**. 193—96. 28/8. 1930. Neapel, Zoolog. Station.) SIMON.

Fischer und **Huppmann**, *Die Bestimmung der Purinbasen im Harn.* Zur Best. der *Purinbasen* im Harn eignet sich am besten die Fällung nach KRÜGER u. SCHMID mit $CuSO_4$ u. $NaHSO_3$; die Fällung nach SALKOWSKI u. HUPPERT mit ammoniakal. $AgNO_3$ ist nicht ganz vollständig, liefert aber auch noch brauchbare Werte; die Best. im Purinometer zeigt oft erhebliche Differenzen. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. **70**. 465 bis 466. 22/8. 1930. Nürnberg, Allgem. Städt. Krankenhaus.) HERTER.

A. Krogh und **P. Brandt-Rehberg**, *CO_2-Bestimmung in Flüssigkeiten und Geweben durch Mikrotitration.* Apparate u. Methoden für eine Mikrobest. von CO_2 in Fll. werden beschrieben. Das Gas wird durch Säure im Vakuum freigemacht, in Barytlsg. aufgefangen u. mittels einer Mikrobürette durch Säure titriert. Apparat I eignet sich für W. u. ähnliche Fll. in Mengen von 3 bis 20 ccm u. CO_2-Mengen von ca. 700 bis 30 cmm. Apparat II ist für CO_2-Mengen in denselben Grenzen bestimmt, die aber

in 0,1 bis 0,15 ccm Fl. vorhanden sein müssen. Nach Ansicht der Vff. ist dieser Apparat auch für Gewebsstückchen von ca. 50 bis 100 mg Gewicht anwendbar. (Biochem. Ztschr. **225**. 177—82. 28/8. 1930. Kopenhagen, Univ., Zoophysiolog. Lab.) SIMON.

René Guyot, *Ausbleiben der Identitätsreaktion des Chinasirups des Codex, praktisches Verfahren, um sie zu erhalten.* Beim *Chinasirup* der französ. Pharmacopoe bleibt die Thalleiochinrk. in der vorgeschriebenen Ausführung — Versetzen eines äther. Auszuges des ammoniakal. gemachten Sirups mit HCl, Bromwasser u. NH_3 — aus. Es ist notwendig, den Ä. zu verdampfen, den Rückstand in verd. Eg. aufzunehmen, dann erhält man alle Rkk. des *Chinins*. Vorteilhaft ist es außerdem, den Sirup mit dem gleichen Vol. W. zu verdünnen u. das NH_3 beim Ausschütteln durch NaOH zu ersetzen. (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux **68**. 115—18. 1930.) HERTER.

R. Guyot, *Über einige neue Reaktionen des Chinins zum Nachweis dieses Alkaloids im Chinasirup. — Cyanochininreaktion.* (Vgl. vorst. Ref.) Fügt man zu einer mit Bromwasser versetzten Lsg. von *Chinin* Kalkwasser oder festes KOH, so erhält man eine rote Färbung. Gibt man nun vorsichtig NH_3 zu, so färbt sich der obere Teil der Fl. grün. — Die Entw. der Färbungen wird durch Ggw. eines Katalysators wie $CuSO_4$ oder $FeSO_4$ beschleunigt. — Die grüne Färbung bei der Thalleiochinrk. wird durch nachträglichen Zusatz von NaOH verstärkt; übersättigt man nun mit Eg., so entsteht eine sehr beständige Blaufärbung, die zur colorimetr. Best. geeignet ist. Als Standard kann FEHLINGsche Lsg. dienen. Diese letzte Rk. bezeichnet Vf. als *Cyanochininrk.* (Bull. Soc. Pharmac., Bordeaux **68**. 118—21. 1930.) HERTER.

Abraham G. Sheftel, New York, V. St. A., *Verfahren zur Bestimmung von Zucker im Harn.* Zuckerhaltiger Harn vermag alkal. $CuSO_4$-Lsg. zu rotem bis gelbem CuO zu reduzieren; enthält der Harn auch Kreatinin u. Schutzkolloide, so entsteht das gelbe Oxyd. Setzt man also im Bedarfsfalle dem zu prüfenden Harn die letzteren Stoffe zu, so läßt sich erreichen, daß nur eine gelbe Fällung bzw. je nach dem Cu-Überschuß eine grüne Fällung entsteht; diese läßt sich mit einer Skala von Färbungen, die aus Lsgg. mit bekanntem Geh. hergestellt ist, vergleichen u. so colorimetr. bestimmen. Geeignete Lsgg. sind: 1. $CuSO_4$ 25 g, Na-Citrat 250 g, Na_2CO_3 (W.-frei) 150 g, Acacia (10%ig. Lsg.) 4 ccm, dest. W. 1 Liter. — 2. 14%ig. Kreatininlsg. 10 ccm, Acacia (10%ig. Lsg.) 10 ccm. — Man versetzt 5 ccm der Lsg. 1 im Reagensrohr mit 0,5 ccm Harn, erhitzt im sd. W.-Bad. 5 Min., läßt abkühlen u. schüttelt durch. Die entstandene Fällung oder Trübung wird mit der Vergleichsskala bestimmt. Sollte die Fällung rötlich aussehen, so werden 0,12 ccm Lsg. 2 zugesetzt. (**A. P. 1 769 862** vom 15/8. 1929, ausg. 1/7. 1930) ALTPETER.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

J. A. Pickard, *Metafiltration.* (Vgl. C. **1930**. II. 156.) Es wird ein Filter beschrieben, das aus einer Anzahl aufeinanderliegender durchlochter Metallstreifen besteht, bei welchem ein Verstopfen während der Filtration ausgeschlossen ist u. das sich daher zum Filtrieren sehr fein suspendierter Substanzen eignet. Es werden einige Typen solcher Metallfilter für spezielle Zwecke in der Industrie beschrieben. (Journ. Soc. chem. Ind. **49**. Transact. 259—63. 6/6. 1930.) JUNG.

—, *Automatische Thermostatregulierung.* Es wird eine Thermostatregulierung der Firma HOPKINSONS-HUDDERSFIELD für dampfgeheizte App. beschrieben. (Chem. News **141**. 171. 12/9. 1930.) WINKELMANN.

Paul Pick, New York, *Herstellung eines gegen Säuren, Alkalien und atmosphärische Einflüsse widerstandsfähigen, im wesentlichen plattenförmigen Konstruktions- oder Bauelementes.* (**D. R. P. 504154** Kl. 12f vom 24/7. 1928, ausg. 4/8. 1930. — C. **1930**. II. 278 [F. P. 677 393].) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Jordan**, Mannheim), *Lösungs- und Weichmachungsmittel für plastische Massen, Harze, Lacke, Öle, Farbstoffe, Essenzen, Riechstoffe und andere organische Stoffe*, gek. durch die Verwendung von Estern solcher Fettsäuren mit verzweigter Kohlenstoffkette, die im Molekül sechs oder mehr C-Atome u., außer in den Carboxylgruppen, keinen O_2 ent-

halten. Beispiel: 5 Gewichtsteile *Kollodium*wolle werden in 350 Gewichtsteilen *Methylpropylessigsäureäthylester* vom Kp. 145—155° gel. u. mit 600 Gewichtsteilen A. verd. Die Lsg. liefert klare transparente *Filme*. (**D. R. P. 506 677** Kl. 39b vom 2/8. 1925, ausg. 6/9. 1930.) ENGEROFF.

Atlas Powder Co., V. St. A., *Lösungsmittel für Nitrocellulose und Überzugsmittel.* Die Lsg. enthält eine homogene Mischung eines Lösungsm. für *Cellulosenitrat*, z. B. handelsübliches *Äthylacetat* u. einer nicht tox. Fl., z. B. ein KW-stofföl. (**F. P. 674 767** vom 8/5. 1929, ausg. 1/2. 1930. A. Prior. 15/5. 1928.) SCHÜTZ.

Laszlo Auer, Budapest, *Überführung von organischen Isokolloiden in Kolloide.* Organ. Isokolloide, welche ungesätt. KW-stoffe enthalten, wie schwere Mineralöle, fette Öle, Harze, Asphalt, Pech, bituminöse Öle, Wachse, Gummi u. dgl., werden zunächst mit „Elektrolyten" behandelt u. alsdann im wss. Medium emulgiert oder dispergiert. Zu den „Elektrolyten" zählen: Metalle, Oxyde, Hydroxyde, feste u. fl. Säuren, Gase, z. B. O_2, Luft, O_3, SO_2, H_2S. Beispiel: Zu 350 Teilen mit $MgSO_4$ behandeltem Harz fügt man 3 Teile Saponin, 3 Teile p-Toluolsulfosäure, 20 Teile Leim, 400 Teile W. Das Gemisch wird bei 60° im CO_2-Strom gerührt, bis Emulgierung vollständig ist. (**Aust. P. 19 922/1929** vom 7/5. 1929, ausg. 22/4. 1930.) DREWS.

Laszlo Auer, Budapest, *Überführung organischer Isokolloide in Kolloide.* Natürliche oder künstliche Isokolloide, die ungesätt. KW-stoffe enthalten, werden mit „Elektrolyten" behandelt, z. B. NH_4J, $MgSO_4$, $MgCl_2$, $ZnCO_3$, $ZnBr_2$, Na_2S, $Ba(CNS)_2$, $PbCrO_4$, $K_2Cr_2O_7$, BaS, CdS, organ. Säure, organ. Verbb. Man erhitzt z. B. 300 Teile Harz mit 20—30 Teilen $ZnCO_3$ u. 5 Teilen Ameisensäure unter vermindertem Luftdruck 10—12 Stdn. auf 270—280°. Das Endprod. ist ein sehr viscoses Öl. (**Aust. P. 19 923/1929** vom 7/5. 1929, ausg. 25/3. 1930.) DREWS.

Laszlo Auer, Budapest, *Härten von ungesättigten organischen Isokolloiden.* Ungesätt. organ. Isokolloide, die hochmolekulare Fettsäuren oder deren Derivv. enthalten, z. B. fette Öle oder Harze, werden der Einw. von Metallperoxyden bei erhöhter Temp. unterworfen. Das erhaltene Prod. kann mit S vulkanisiert werden. Z. B. werden 300 Teile Leinöl mit 15 Teilen MgO_2 unter vermindertem Druck 5 Stdn. auf 250—300° erhitzt. Das Prod. wird in Formen gegossen u. ergibt nach dem Erkalten einen festen Körper; es eignet sich für die Herst. von Firnis, Linoleum o. dgl. (**Aust. P. 19 924/1929** vom 7/5. 1929, ausg. 3/6. 1930.) DREWS.

Howard W. Dix, New York, übert. von: **Elman B. Myers**, Norristown, Pennsylvanien, *Herstellung von Dispersionen.* Das zu dispergierende Prod. wird zunächst in Ggw. von Sulfitablauge gemahlen u. alsdann zerrieben, indem man es unter Druck zwischen zwei entgegengesetzt rotierenden Scheiben hindurchführt. (**A. P. 1 774 609** vom 6/9. 1928, ausg. 2/9. 1930.) DREWS.

Bennett Incorporated, Boston, übert. von: **Albert Lewis Clapp**, Danvers, Massachusetts, *Herstellung von Dispersionen aus festen, bei erhöhter Temperatur plastischen Stoffen.* Die zu dispergierenden Stoffe werden geschmolzen u., gegebenenfalls unter Zusatz eines die Oberflächenspannung herabsetzenden, bei erhöhter Temp. plast. Stoffes, mit der h. Lsg. des Dispergierungsmittels, z. B. einer Na_2SiO_3-Lsg., in der Weise durch inniges Rühren vermischt, daß keine chem. Rk. zwischen den einzelnen Bestandteilen eintritt. (**Can. P. 274 411** vom 24/9. 1925, ausg. 4/10. 1927.) RICHTER.

Louis-Antoine Garchey und **Berthe Garchey**, Frankreich, *Kältemischung.* Die Kältemischungen erhalten einen Zusatz an Weinsäure. Genannt ist eine Mischung aus 42% NH_4NO_3; 40% Na_2CO_3 krystallin. u. gepulvert; 2% $NaHCO_3$; 14% gepulverter Talk; 1% Weinsäure; 1% indifferente Mineralfarbstoffe. (**F. P. 683 189** vom 25/1. 1929, ausg. 6/6. 1930.) DREWS.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

G. Lutz, *Gesundheitsschädigungen durch Lösungsmittel.* Es wird über Schäden der Haut u. allgemeine Schäden nach Einatmung berichtet. Die Dämpfe von *Tetrachlorkohlenstoff* u. *Trichloräthylen* haben außer narkot. Wrkg. eine reizende Wrkg. auf die Schleimhäute u. bedingen bei fortgesetzter Aufnahme Leberschädigung. Giftiger ist das zur Herst. nicht brennbarer Filme u. Celluloselacke für Flugzeuge verwendete *Tetrachloräthan*, das zu Magen-Darm- u. Leberschädigungen führt. Erkrankungen durch Inhalation von *Methylalkohol* sind sowohl in Amerika wie bei uns

vorgekommen. Die Störungen durch *Acetone, Amylacetat* u. *Cyclohexanolaceat* liegen im Rahmen der allgemeinen Störungen. *Schwefelkohlenstoff* verursacht schon bei Mengen von $^1/_2$ mg im Liter schwere Vergiftungserscheinungen (zuerst Rauschzustände, dann Depressionen u. psychot. Anfälle, ferner Augen- u. Herzstörungen). *Schwefelwasserstoff* ist hauptsächlich Nervengift. *Benzol* wird in Dampfform völlig vom Körper resorbiert, ruft zuerst Müdigkeit u. Schlaffheit hervor, in größeren Mengen schwere Atem- u. Pulsstörungen; charakterist. ist bei chron. Benzolvergiftungen Verminderung der weißen Blutkörperchen. *Toluol* u. *Xylol* sind noch giftiger, spielen als Lösungsm. aber nicht eine so große Rolle. (Ztschr. angew. Chem. **43**. 805—08. 6/9. 1930. Stuttgart.) Winkelmann.

J. M. Preston, *Giftgase — das Viscoseverfahren.* Vf. gibt einen Überblick über die Eigg. u. gesundheitsschädlichen Konzz. von H_2SO_4-Nebel, H_2S u. CS_2. (Rayon Record **4**. 981. 19/9. 1930.) H. Schmidt.

—, *Bekämpfung von Bränden nach dem Schaumlöschverfahren.* Beschreibung eines Schaumlöschapparates, bei dem die schaumerzeugenden Chemikalien durch einen Trichter in die W.-Zuleitung eingebracht werden; der Apparat soll vornehmlich zum Löschen von Öl-, Benzin- u. ähnlichen Bränden dienen. (Dyer Calico Printer **64**. 349 bis 351. 19/9. 1930.) Friedemann.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt a. M., *Sauerstoff entwickelnde Produkte für Atemschutzgeräte*, erhalten durch Behandeln von 100 Teilen Alkalimetallperoxyd mit mehr als 9 Teilen, höchstens 23 Teilen W. in fein verteilter Form, insbesondere mit 10—15 Teilen W., nach dem Verf. des Hauptpatents. (**F. P. 36 505** vom 28/1. 1929, ausg. 28/6. 1930. D. Prior. 30/1. 1928. **Zus. zu F. P. 665 275; C. 1930. I. 873** [E. P. 320985].) M. F. Müller.

IV. Wasser; Abwasser.

J. Nikitinsky und **Fr. K. Mudrezowa-Wyss**, *Über die Wirkung der Kohlensäure, des Schwefelwasserstoffs, des Methans und der Abwesenheit des Sauerstoffs auf Wasserorganismen.* Für die Mehrzahl der Wasserorganismen sind H_2S u. CO_2 stark giftig. Sie wirken narkot., anfangs lähmend, später letal. — CH_4 u. H_2 sind ungiftig. O_2-Mangel wird verschieden gut vertragen. Wahrscheinlich deckt der Organismus seinen Energiebedarf bei Abwesenheit von O_2 durch Gärungsprozesse. — In der Reihenfolge Protozoen, Rotatorien, Crustaceen, d. h. mit der Kompliziertheit des Organismus wird die Resistenz gegen H_2S, CO_2 u. O_2-Abwesenheit geringer. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. **81**. 167—98. 29/7. 1930. Moskau, Zentralkomitee f. Wasserschutz, biolog. Labor. — Bauinst. d. Wiss.-Techn. Verwaltung d. höheren Volkswirtschaftsrats.) Engel.

N. M. Popowa, *Laboratoriumsversuche zur Entwässerung der Abwasserniederschläge.* Die Kolloide des Abwasserschlammes lassen sich durch Säuren (H_2SO_4) gut koagulieren; die besten Resultate wurden mit $Al_2(SO_4)_3$ u. $Fe_2(SO_4)_3$ erzielt (p_H=5.0—5.5). Die Koagulation läßt sich nur bei einem W.-Geh. des Schlamms von mindestens 97.2—97,5% durchführen. (Trav. Comm. Recherches sur l'Épurat. Eaux d'Egout Moscou [russ.: Trudy Ssoweschtschanija po otschistke stotschnych wod] **1930**. Nr. 12. 134—42. Moskau.) Schönfeld.

E. S. Popowa, *Kaliumdichromat für die Bestimmung der „Oxydierbarkeit" des Abwassers.* Vf. hat die Dichromatmethode von Abbott u. die Permanganatmethode von Kubel mit der biochem. Methode zur Best. der O_2-Bedarfs von Abwasser verglichen. Die Methode Abbott ergab im Durchschnitt 85,7% des biochem. O_2-Bedarfs, während die Oxydierbarkeit nach Kubel nur 24,9% des biochem. O_2-Bedarfs wiedergegeben hat. (Trav. Comm. Recherches sur l'Épurat. Eaux d'Egout Moscou [russ.: Trudy Ssowetschtschanija po otschistke stotschnych wod] **1930**. Nr. 12. 143—45. Moskau.) Schönfeld.

E. F. Konstantinowa, *Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in Gegenwart von belebtem Schlamm.* Die Best. des bei der *Abwasserreinigung* durch Aeration gel. O_2 stößt in Ggw. von aktiviertem Schlamm auf Schwierigkeiten infolge der O_2-Absorption durch den Schlamm selbst. Um vom Moment der Probenahme der Fl. den biochem. Prozeß zu unterbrechen, versetzt Vf. die Probe mit 0,10—0,15% einer 5%ig. $HgCl_2$-Lsg. pro 1 ccm Schlamm in 100 ccm Fl. Nach Absetzen des Schlammes wird der O_2 nach der von Rideal-Stewart modifizierten Methode von Winkler bestimmt. (Trav.

Comm. Recherches sur l'Épurat. Eaux d'Egout Moscou [russ.: Trudy Ssoweschtschanija po otschistke stotschnych wod] **1930**. Nr. 12. 110—14.) SCHÖNFELD.

Georg Ornstein, Deutschland, *Reinigen von Wasser und Abwässern* von Algen u. kleinen Lebewesen durch Behandlung mit Cl_2-W., bzw. mit Cl_2-Gas u. darauf mit CuCl-Lsg. oder durch Einleiten des Cl_2-haltigen W. durch ein Gefäß mit Cu-Stücken. Durch Abbildungen ist der Gang des Verf. erläutert. (**F. P. 684 642** vom 8/11. 1929, ausg. 27/6. 1930. D. Prior. 14/12. 1928 u. 5/8. 1929.) M. F. MÜLLER.

Walter Thalhofer, Österreich, *Verfahren zur Verhinderung der Kesselsteinbildung* durch Regelung des elektroosmot. Gleichgewichts der dünnen Kesselsteinschicht an den Wandungen, die niemals eine schädliche Dicke erreicht, indem das Wachstum der Krystalle zurückgedrängt wird. Die Regelung geschieht durch Zusatz von Alkalisalzen von Aminosäuren als kolloidales Anion u. von kolloidalem Lignin oder Lignin-sulfonsäure als kolloidales Kation. Als Adsorptionsmittel dient akt. Kohle, Graphit, Infusorienerde etc. Um das elektroosmot. Gleichgewicht herzustellen, wird von Zeit zu Zeit eine elektr. Spannung an die Wandungen des Kessels etc. angelegt. (**F. P. 685 522** vom 25/11. 1929, ausg. 11/7. 1930. Oe. Prior. 1/12. 1928.) M. F. MÜLLER.

George Spencer Neeley, Hartford, Ill., und **Griffin Watkins**, Alton, Ill., *Verfahren zur Entfernung und Verhinderung der Kesselsteinbildung* unter Anwendung von Wechselspannungen, die an die Kesselwandung u. an die Fl. angelegt werden. An Hand mehrerer Abbildungen sind Ausführungsformen beschrieben. (**A. PP. 1 773 274** vom 21/11. 1925, ausg. 19/8. 1930. **1 773 275** vom 19/4. 1926, ausg. 19/8. 1930.) M. F. MÜLLER.

V. Anorganische Industrie.

René Guillier, *Die Untersuchungen im Werk „C"*. Bericht über eine Serie von Kontrollverss. über das Shanksverf. mit Bilanzen für den Verbrauch an Dampf, Wärme u. elektr. Energie, Konz. u. Zus. der Laugen u. die Nitratausbeute aus den verschiedenen Laugen. (Caliche **11**. 241—47. Sept. 1929.) R. K. MÜLLER.

Tomas Matus, *Erklärende Darstellung eines vollständigen Aufarbeitungsverfahrens für Salpeter*. Chilen. Patentanmeldung. In einem Lösekessel, der unten mit einer Förderschnecke zur Ausbringung der unl. Rückstände versehen ist, wird die gemahlene Caliche mit W. von 80° ausgelaugt, wobei die Temp. durch Einleiten der Dämpfe der Konz.-Anlage aufrechterhalten wird. Eine mit dem Boden des Kessels verbundene Saugpumpe dient zum Umpumpen der Laugen. Die Caliche wird so prakt. bis zur völligen Erschöpfung ausgelaugt. Die Konzentrierung der Laugen erfolgt durch Zerstäuben der Fl. mittels h. Luft, die aus mehreren Öffnungen einer zentralen Achse eingeführt wird. Auch hier werden die auskrystallisierten Salze kontinuierlich durch eine Schnecke entfernt. In einem Krystallisierkessel wird mit k. Luft gekühlt, worauf das Salz durch Zentrifugieren von der Mutterlauge getrennt wird. Die Vorzüge des Verf. werden eingehend besprochen. (Caliche **12**. 62—66. Mai 1930. Santiago.) R. K. MÜ.

M. Warnecke, *Die Kühlung durch Verdunstung und ihre Anwendung in der Salpeterindustrie*. Vf. untersucht das Problem der Konzentrierung u. Kühlung der Salpetermutterlaugen durch Versprühen in einem Turm, durch den im Gegenstrom k. Luft geführt wird. Die verschiedenen Bedingungen, von denen der direkte Wärmeübergang abhängt (Luftmenge, Temp.-Differenz, Berührungsdauer, Oberfläche der zu verdunstenden Lsg., deren Konz., Dampfsättigungsgrad der Luft) werden in Anwendung auf den besonderen Fall diskutiert. Aus prakt. Verss., die zu verschiedenen Tageszeiten u. mit verschiedenen Laugen u. Waschwässern ausgeführt wurden, geht hervor, daß für die Kühlung möglichst niedrige Lufttemp., für die bloße Konzentrierung möglichst hohe Temp. der Laugen (bis ca. 55°) u. große Luftmengen wesentlich sind. Die Versuchsergebnisse, auch hinsichtlich der ausgeschiedenen Salze, sind in zahlreichen Tabellen (vgl. Original) eingehend dargestellt. Die Aufarbeitung der Salzgemische richtet sich nach ihrem Nitratgeh. (Caliche **11**. 298—330. Okt. 1929. Lab. Chorrillos.) R. K. MÜLLER.

Leimbach, *Die Calichelaugung bei gewöhnlicher Temperatur*. An Hand der Löslichkeitsdiagramme untersucht Vf. die Möglichkeit der Extraktion der Caliche bei gewöhnlicher Temp. (25°) für Caliche mit Salzen folgender Zuss.: 1. $NaNO_3$ allein, 2. $NaNO_3$ + NaCl, 3. $NaNO_3$ + Na_2SO_4, 4. $NaNO_3$ + Na_2SO_4 + NaCl, 5. $NaNO_3$,

Sulfate, Mg-Salze, aber keine Chloride, 6. $NaNO_3$, Sulfate, Chloride u. Mg-Salze. Die in jedem Falle auftretenden Schwierigkeiten u. deren Lsg. werden diskutiert. (Caliche **11**. 290—93. Okt. 1929.) R. K. MÜLLER.

—, *Die Hygroskopizität des Salpeters.* 400 Säcke Chilesalpeter zu je 100 kg wurden bei der Verladung in der Pampa, an der Küste u. nach 2-, 4- u. 8-wöchiger Lagerung im Hafen gewogen. Die in einem Wagen bei einer Feuchtigkeit von 1,25% gelagerte Hälfte der Säcke zeigte nach 4 Wochen Lagerung eine Gewichtszunahme von 0,15‰, die andere Hälfte (Feuchtigkeit im Wagen 1,68%) eine Gewichtszunahme von 1,4‰. Nach 8 Wochen betrug die weitere Gewichtszunahme im Mittel 0,29‰. Die Verss. zeigen also prakt. keinen Einfluß der Luftfeuchtigkeit u. der Wetterlage auf das Gewicht der Säcke. (Caliche **11**. 294—97. Okt. 1929.) R. K. MÜLLER.

J. H. Frydlender, *Krystallisiertes Calciumchlorid und seine Herstellungsverfahren.* Beschreibung des Verf. von A. CARUGHI u. C. PAOLINI (C. **1930**. I. 2294) zur Herst. eines Calciumchlorids von bestimmter Zus. (Rev. Produits chim. **33**. 485—89. 31/8. 1930.) JUNG.

Yoshio Tanaka und **Mitsuo Nakamura**, *Einige Eigenschaften von Chabasit.* Chabasit von Hokkaido wurde auf seine Entwässerung, Bleichwrkg., Adsorptionskraft der aus ihm befreiten Kieselsäure usw. untersucht. Die Entwässerung wurde langsam vorgenommen. Adsorbierende Wrkg. wurde in keinem Falle bemerkt. Das bei 50° gewonnene Gel (mit 5-n. oder 10-n. HCl) hatte maximale Adsorptionskraft. Mit stark verd. HCl behandelter Chabasit hatte keine entfärbende Kraft. HCl-Gas erhöht die Adsorptionskraft nicht. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **33**. 274B—75B. Juli 1930. Tokyo, Univ. Departm. of appl. Chem.) SALMANG.

Delano Land Co., Californien, übert. von: **Norris Goodwin**, Long Beach, Californien, *Herstellung feinverteilter Kohle.* Man bringt ein O enthaltendes Gas, z. B. Luft, mit einem KW-stoff in einer Rk.-Kammer zusammen. Die Wandungen dieser Kammer sind auf eine Temp. erhitzt, die höher liegt als die, welche durch die Verbrennung des genannten Gemisches erreicht würde. Die Menge des O wird so bemessen, daß möglichst viel C abgeschieden u. die Bldg. von CO_2 nach Möglichkeit unterdrückt wird. (**A. P. 1758152** vom 10/3. 1924, ausg. 13/5. 1930.) DREWS.

N. V. Norit Vereeniging Verkoop Centrale, Amsterdam, *Erzeugung und Wiederbelebung aktiver Kohle* mittels Hitze u. aktivierenden Gasen unter Umrühren u. Wirbel- oder Schwebebewegung des C-haltigen Materials, dad. gek., daß das zu behandelnde Material dem Oberende einer durchlöcherten, feuerfesten u. schwach geneigten Unterlage kontinuierlich zugeführt wird, während die Gase durch die Löcher der Unterlage mit solcher Geschwindigkeit hindurchströmen, daß das Material kontinuierlich vom oberen bis zum unteren Ende der Aktivierungsretorten befördert u. nach beendeter Aktivierung abgeführt wird. (**D. R. P. 506544** Kl. 12i vom 19/7. 1928, ausg. 5/9. 1930.) DREWS.

F. Uhde, Dortmund, *Magnesiumphosphat.* Zu mit HNO_3 behandelten Rohphosphaten gibt man zwecks Fällung von $CaSO_4$ Alkali- oder Ammoniumsulfat. $MgCl_2$ oder ein anderes Mg-Salz wird vor oder nach der Entfernung des $CaSO_4$ zugesetzt. Benutzt man $MgSO_4$ als Zusatz, so ist die Verwendung von Alkalisulfat nicht erforderlich. Die Lsg. wird bis zum Kp. erhitzt u. durch NH_3 oder Alkalicarbonat bzw. -hydroxyd citratlösliches Mg- oder Mg-NH_3-Phosphat gefällt. Die Mutterlauge wird eingedampft u. gibt einen Mischdünger, der je nach den verwendeten Salzen, aus NH_4NO_3 u. KCl bzw. NH_4Cl, oder auch aus NH_4NO_3 allein besteht. (**E. P. 332803** vom 5/9. 1929, ausg. 21/8. 1930. Prior. 25/10. 1928.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Wismuthydroxyd.* Eine wss. Lsg. eines Bi-Salzes wird mittels eines Alkalis, z. B. NH_3, gefällt. Der abfiltrierte Nd. wird zuerst mit einem Lösungsm. gewaschen, das flüchtiger als W., aber darin l. ist. Alsdann folgt nochmals Waschen mit einem flüchtigen Lösungsm. u. Trocknen. Zunächst werden A., Methanol, Aceton u. danach Ä., Äthylchlorid oder $CHCl_3$ benutzt. Das feinverteilte, in Öl suspendierte Prod. kann zur Behandlung von Syphilis dienen. (**E. P. 332504** vom 30/11. 1929, ausg. 14/8. 1930. Prior. 3/12. 1928.) DREWS.

Permutit Co., New York, übert. von: **William Vaughan**, Mount Holly, und **William M. Bruce**, New York, *Verarbeiten von Glaukonit.* Der Glaukonit wird mit einem h. Gemisch von H_2SO_4 u. HCl behandelt. Aus der erhaltenen Lsg. wird die HCl abdest. u. in den Kreislauf zurückgeführt; die Lsg. selbst wird auf *Alaun* verarbeitet.

Der Rückstand besteht nach dem Auswaschen aus reiner SiO_2, die als solche Verwendung findet oder in NaOH gel. wird. (**A. P. 1774533** vom 3/6. 1927, ausg. 2/9. 1930.) Drews.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

G. Gehlhoff und **M. Thomas**, *Die physikalischen Eigenschaften der Gläser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.* II. *Die mechanischen Eigenschaften der Gläser.* (I. vgl. C. **1926**. I. 2134.) Es wurden Vers.-Gläser von systemat. geänderter Zus. auf D., Zerreiß-, Biegungs-, Druck- u. Schlagfestigkeit, Ritzhärte u. Elastizitätsmodul untersucht u. der Einfluß der einzelnen glasbildenden Oxyde festgestellt. — Resultate: a) Zerreiß- u. Biegungsfestigkeit gehen durchweg proportional, dagegen haben die Glasbildner auf Zerreiß- u. Druckfestigkeit entgegengesetzten Einfluß. — b) Die Alkalien üben starken Einfluß aus, dabei wirken K_2O u. Na_2O nach der gleichen Richtung verändernd. Ein ausgezeichnetes Verhältnis zwischen beiden Alkalien bei gemischten Alkaligläsern, wie es sich bei zahlreichen anderen Eigg. findet, wurde nur bei der Ritzhärte festgestellt. — c) Von den zweiwertigen Glasbildnern hat CaO den stärksten Einfluß, BaO u. PbO wirken in gleichem Sinne, aber viel schwächer. — d) Die Borsäuregläser zeigen bei allen Eigg. mit Ausnahme der Druckfestigkeit ein Extremum bei etwa 15% B_2O_3. (Ztschr. techn. Physik **7**. 105—26. 1926. Weißwasser, O.-L., Osram G. m. b. H.) Skaliks.

G. Gehlhoff und **M. Thomas**, *Die physikalischen Eigenschaften der Gläser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.* III. *Die Viscosität der Gläser.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die Viscosität wurde vom Entspannungsbereich bis zum dünnfl. Zustand untersucht. Als Maß der Viscosität dienten: 1. Durch Messung der elektr. Leitfähigkeit festgestellte Umwandlungstempp. gleicher Viscosität im Entspannungsbereich. 2. Tempp. gleicher Viscosität (Größenordnung etwa $4 \cdot 10^8$ CGS-Einheiten), bestimmt durch Beobachtung der Ausziehgeschwindigkeit von erhitzten Glasstäben. 3. Tempp. gleicher Viscosität (Größenordnung 10^3 u. 10^4 CGS-Einheiten) im dünnfl. Bereich, bestimmt durch Beobachtung der Rührgeschwindigkeit eines in der Glasschmelze sich drehenden Rührers. — Es werden Kurven u. Tabellen angegeben, die den Einfluß der Oxyde auf diese Tempp. gleicher Viscosität zeigen. Zwischen Viscosität u. Ritzhärte besteht ein enger Zusammenhang. (Ztschr. techn. Physik **7**. 260—78. 1926. Weißwasser, O.-L., Osram G. m. b. H.) Skaliks.

A. Steinberg, *Zur Keramik in der Zahnheilkunde.* Geschichte u. Technik der Herst. von Porzellanzähnen. (Keram. Rdsch. **38**. 502—04. 14/8. 1930.) Salmang.

Katsuzo Koyanagi, *Warum verträgt sich Tonerdeschmelzzement nicht mit Portlandzement?* (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **33**. 277B—82B. Juli 1930. — C. **1930**. II. 2559.) Salmang.

Norberto P. Costa, *Einige Beobachtungen über den Aufbau der Zemente.* Vf. untersucht in bezug auf die krystallograph. Eigg. der Gefügebestandteile folgende drei Zementtypen: argentin. Portlandzement, auf trockenem Wege erhalten, deutschen Portlandzement, auf nassem Wege erhalten, u. französ. gegossenen Zement. Er vergleicht Schliffe von unbehandelten „Klinkern" u. verschieden stark abgeschreckten Proben, u. kommt auf diese Weise zu Schlüssen über die chem. Natur, die räumliche Anordnung u. das zahlenmäßige Verhältnis der Bestandteile in Abhängigkeit von der Abschreckungsart. (Anales Soc. cient. Argentina **109**. 73—95. Febr. 1930.) Erbe.

Shoichiro Nagai, *Untersuchungen über die Feinschicht von Mörteln und Beton.* II. (I. vgl. C. **1930**. I. 276; vgl. auch C. **1930**. II. 2560.) Wiedergabe vieler Analysen solcher Feinschichten. Bei Tonerdezement u. Hochofenschlacke enthalten sie viel Al_2O_3, die aus der bei der Hydratation frei gewordenen Al_2O_3 stammt. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **33**. 260 B—62 B. Juli 1930. Tokyo, Univ. Inst. of Silicate Ind.) Salmang.

—, *Bestimmung des freien Kalkes in abgebundenen Zementen.* (Nach **G. E. Bessey**) Man erhitzt den Mörtel oder abgebundenen Zement auf 350 u. 550°. Das zwischen diesen beiden Tempp. herausgehende W. entstammt nur dem $Ca(OH)_2$. Die Best. erfolgt mittels der calorimetr. Messung der Hydratationswärme beider Proben. CaO in % $= ([Q_2/W_2] - [Q_1/W_1]) \cdot [100/273] \cdot f \cdot k$, wo Q_1 u. Q_2 die bei 350 u. 550° entwickelten Wärmemengen, W_1 u. W_2 die verwandten Stoffmengen für diese Tempp., f u. k Korrektionsfaktoren sind, die hier als 0,93 u. 1,04 bewertet wurden. Die 3 Zahlen-

faktoren können in diesem Falle als 0,410 zusammengezogen werden. (Concrete **37**. Nr. 3. 99—100. Sept. 1930. Departm. Scient. Industr. Research.) SALMANG.

Triplex Safety Glass Co. Ltd., und **John Wilson**, England, *Verbundglas*, bestehend aus einem plast. *Celluloseester* u. einer mit *Gelatine* bereits überzogenen Glasplatte. Man bringt diese Oberflächen aufeinander, während man sie in eine inerte, nicht lösend wirkende Fl. von verhältnismäßig hohem Kp. eintaucht. Die vereinigten Schichten setzt man danach der Einw. von Druck u. Hitze aus. (**E. P. 332 551** vom 20/4. 1929, ausg. 21/8. 1930.) ENGEROFF.

Thomas William Holt, England, *Verbundglas*. Man trifft beim Aufeinanderpressen der Platten Maßnahmen, die ein vollständiges Aufkleben mit möglichst wenig Glasbruch gewährleisten, indem man dafür sorgt, daß das überschüssige, fl. Klebmittel u. die Verunreinigungen an den Ecken der Platten während des Pressungsvorganges austreten kann. Eine geeignete Ausführungsvorr. wird beschrieben. (**E. P. 332 385** vom 4/7. 1929, ausg. 14/8. 1930.) ENGEROFF.

James Jesse Rowe, England, *Gewölbtes Verbundglas*. Man bläst das Glas in geschmolzenem Zustand in eine gewölbte Form u. schneidet es nach dem Kühlen in Streifen, die man alsdann mittels geeigneter Bindemittel miteinander befestigt. (**E. P. 332 485** vom 25/10. 1929, ausg. 14/8. 1930.) ENGEROFF.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

O. Nolte und **G. Bleis**, *Stickstoff und Humus*. Die Unterss. von EICHINGER, welche die Bedeutung des Stalldüngers im Zusammenwirken mit mineral.N-Düngern zeigen, werden an Hand eines reichhaltigen Versuchsmaterials der D. L. G. vervollständigt. Die Wrkg. der mineral. N-Dünger ist mit der Menge des hinzugegebenen Stalldüngers veränderlich, besonders bei der Entw. der Hackfrüchte. Bei Kartoffeln erreicht die Wrkg. der N-Einheit durch Zugabe von Stalldung auf schwerem u. leichtem Boden eine optimale Leistung u. geht bei größeren Stalldunggaben deutlich zurück. Der optimale Mehrertrag wird auf leichtem Boden mit 97 kg bei 1,24 Stück Großvieh je ha (1 Stück Großvieh = 350 dz Stalldung), auf schwerem Boden mit 101 kg bei 1,30 Stück Großvieh erreicht. Geringe Stalldunggaben verlangen kleinere Gaben an mineral. N-Dünger, um den Höchstertrag je kg N zu erzielen. (Fortschr. d. Landwirtsch. **5**. 601—06. 15/9. 1930.) W. SCHULTZE.

Ch. Lafite und **J. Caudron**, *Einjährige Erfahrungen mit Kunstmist. Das Vieh ist nicht mehr ein notwendiges Übel.* Vf. gibt verschiedene von ihm ausprobierte Methoden zur Herst. von Kunstmist aus Stroh, Sägemehl u. Torfmull an. Um die Gärung in Gang zu bringen, müssen pro t 25 kg Kalkstickstoff, $(NH_4)_2SO_4$, oder ein anderes Salz mit gleicher N-Menge hinzugesetzt werden. Ferner zur Vermeidung der Versauerung Zusatz von 25 kg Rohphosphat. Bei Kalkstickstoff kann diese Menge reduziert werden. Die Temp. ist zu überwachen u. bei 60—65° muß eine neue Schicht aufgetragen werden. Die Gestehungskosten des Kunstmistes werden mit denen desStalldüngers verglichen. (Fortschr. d. Landwirtsch. **5**. 615—18. 15/9. 1930.) W. SCHULTZE.

I. E. Dorman und **S. A. Shicharew**, *Die Asche der Laubbäume der Meereszone des fernen Ostens als Düngemittel.* Der Aschengeh. von 9 verschiedenen Baumarten betrug 0,54—1,66%. Die Asche enthält 37—50% CaO u. wenig P_2O_5; diese ist aber zu 20—25% in NH_4-Citrat l. Die Asche ergab einen Mehrertrag von über 100% an Hafer u. Saubohnen auf Moorböden. Auf neutralen Böden war die Düngewrkg. geringer. (Mem. Univ. Etat Extrême-Orient [russ.: Trudy Gossudarstwennogo Dalnewostotschnogo Universiteta] **7**. Nr. 11. 3—28. 1928. Wladiwostock.) SCHÖNFELD.

Armour Fertilizer Works, Chicago, *Düngemittel*. Das durch Calcinieren von Rohphosphat mit SiO_2, einem Alkalisalz u. Kohle erhaltene Prod. wird mit einer Lsg. von NH_3 u. CO_2 bzw. $(NH_4)_2CO_3$ behandelt, so daß $CaCO_3$ entsteht, während die entstandene Lsg. Alkali- u. Ammoniumphosphate enthält, die durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden können. Durch Zusatz von Ton, Feldspat, Grünsand o. dgl. kann die Rk. beschleunigt werden. Aus dem $CaCO_3$ u. Ton enthaltenden Rückstand kann durch Brennen ein Zement gewonnen werden. (**E. P. 332 639** vom 25/4. 1929, ausg. 21/8. 1930.) DREWS.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, *Herstellung von organischen Quecksilberverbindungen für Saatgutdesinfektion* durch Umsetzung eines Hg-Salzes mit

einem Alkyl-, Aryl- oder Aralkylderiv. eines einwertigen Metalles, das oberhalb des Hg in der elektrochem. Spannungsreihe liegt. — Zu 65 g $HgCl_2$ in A. gel. oder suspendiert werden 15 g $Pb(CH_3)_4$ langsam zugegeben unter kräftigem Rühren; dabei fällt *Methylquecksilberchlorid* (CH_3HgCl) aus. In gleicher Weise wird unter Verwendung von $Pb(C_2H_5)_4$ das *Äthylquecksilberchlorid* (C_2H_5HgCl) erhalten. — Zu 5 g $Pb(C_6H_5)_4$ in Bzl. gel. werden 10 g $HgCl_2$ zugegeben u. die M. 1 Stde. gekocht. Dabei entsteht Phenylquecksilberchlorid (C_6H_5HgCl). — *Triäthylbleichlorid* u. $HgCl_2$ gibt C_2H_5HgCl, *Tetraphenylzinn* u. $HgCl_2$ gibt $C_6H_5 \cdot Hg \cdot Cl$, Tetraäthylblei u. Hg-Acetat gibt $C_2H_5 \cdot Hg \cdot Cl$, *Tetracyclohexylblei* u. Hg-Acetat gibt *Cyclohexylquecksilberchlorid* ($C_6H_{11} \cdot Hg \cdot Cl$). (**E. P. 331 494** vom 21/1. 1929, ausg. 31/7. 1930.) M. F. Müller.

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln*, 1. dad. gek., daß Amine der Fettreihe mit CH_2O kondensiert werden. — 2. dad. gek., daß die Kondensationsprodd. noch kleine Mengen der Ausgangsstoffe enthalten. — Z. B. versetzt man 130 Teile 40%ig. *CH_2O*-Lsg. unter Rühren u. Kühlen mit 129 Teilen *Dibutylamin*, trennt das Gemisch u. verwendet das ölige Rk.-Prod., das noch freies CH_2O enthält. (**D. R. P. 503 535** Kl. 451 vom 7/2. 1929, ausg. 30/7. 1930.) Thiel.

Pierre Charles Petrow, Frankreich, *Herstellung von insekticidem und baktericidem Material*. Man dest. pyrogen bituminöse, schwefelreiche Schiefer oder Kalksteine, pulvert den Rückstand u. vermischt ihn mit dem öligen Destillat, wobei an Stelle eines Teiles des Rückstandes auch das gepulverte bituminöse Mineral treten kann, oder Infusorienerde, CaO o. dgl. (**F. P. 670 883** vom 28/6. 1928, ausg. 5/12. 1929.) Sarre.

Benjamin F. Wallace, Brooklyn, V. St. A., *Insekticides Mittel* zur Vernichtung von Moskitolarven, bestehend aus einem Gemisch von ca. 5% *Schweinfurter Grün* u. 95% inertem Füllmittel, z. B. lockerem *$CaCO_3$*, wobei das Gemisch durch Behandeln mit ca. 1—2% einer Fettsäure, z. B. *Stearinsäure*, wasserabstoßend gemacht worden ist, so daß das Mittel auf W. schwimmt u. so lange wirksam bleibt. (**A. P. 1 738 089** vom 9/2. 1925, ausg. 3/12. 1929.) Sarre.

Benjamin F. Wallace, Brooklyn, V. St. A., *Insekticides Mittel*, das sich von dem Mittel des A. P. 1 738 089 (vorst. Ref.) nur soweit unterscheidet, daß nicht das Gemisch von *Schweinfurter Grün* u. inertem Füllmittel wasserabstoßend gemacht wird, sondern nur das Füllmittel vor seinem Vermischen. (**A. P. 1 738 090** vom 9/2. 1925, ausg. 3/12. 1929.) Sarre.

Edmund Hamilton Campbell, Builder, Glen Innes, Australien, *Mittel zum Vernichten von Termiten*, bestehend aus einem Gemisch von 33% *As_2O_3*, 27% *Eisenoxyd*, 30% gepulvertem Fichtenholz u. 10% gepulvertem *Zucker*. (**Aust. P. 15 665/1928** vom 17/9. 1928, ausg. 17/12. 1929.) Thiel.

Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára r. t. (Kereszty és Wolf), Ujpest, **Gyula Gróh** und **Gustav Friedl**, Budapest, *Verfahren zur Herstellung von Zuschläge enthaltendem Kalkarsenat mit niedrigem Litergewicht für die Bekämpfung von Pflanzenschädlingen* durch Vermengen von *H_3AsO_4* u. *$Ca(OH)_2$* in überschüssigem W. u. darauffolgendem Nutschen u. Trocknen des Nd., 1. dad. gek., daß Zusatzstoffe verwendet werden, die unter der Einw. der Rohstoffe der Kalkarsenatherst. unl. Verbb. von niedrigerem Molgewicht bilden, als das des Kalkarsenats. — 2. dad. gek., daß Zusatzstoffe verwendet werden, die unter der Einw. der Rohstoffe Verbb. bilden, die mit dem Kalkarsenat isomorph sind. — 3. dad. gek., daß als Zusatz H_3PO_4 oder deren Salze dienen. — 4. dad. gek., daß als Zusatz Mg-Salze dienen. — 5. dad. gek., daß das Ausfällen auf eine längere Zeitdauer ausgedehnt wird. — Z. B. gibt man zu einer kochenden Lsg. von 25 g Handelspyroarsensäure u. 6 g $Na_2HPO_4.12H_2O$ in 280 g H_2O innerhalb 4 Stdn. Kalkmilch bis zur As-Freiheit des Filtrats zu (ca. 200 ccm), worauf der Nd. isoliert, gewaschen u. getrocknet wird. Litergewicht 230 g. (**D. R. P. 504 095** Kl. 451 vom 9/8. 1928, ausg. 30/7. 1930.) Sarre.

Harben James Valentine, Dundee, Schottland, *Konservieren von Blumen, Blättern u. dgl.* Man behandelt die Blumen usw. zunächst mit der Lsg. eines je nach der Farbe der Blume alkal. oder sauren Desinfektionsmittels, überzieht sie mit einer dünnen Schicht von *Wachs* oder *Paraffin*, dann mit einer Klebstoffschicht, z. B. Harz, taucht sie darauf in eine *Gelatine*lsg. oder Lsg. eines ähnlichen Kolloids u. bestreicht sie zum Schluß mit einer Celluloid- oder Kautschuklsg. Den Schichten können Farbstoffe u. Füllmittel einverleibt werden. (**E. P. 322 806** vom 12/9. 1928, ausg. 9/1. 1930.) Sarre.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

—, *Betrachtung über den augenblicklichen Stand der Flotation.* Abhandlung über das Wesen der Flotation u. ihre Anwendungsmöglichkeiten. (Moniteur Produits chim. **12**. Nr. 138. 3—7. 15/9. 1930.) JUNG.

H. B. Bull, *Die Elektrostatik der Flotation.* (Vgl. TAYLOR u. BULL, C. **1929**. II. 476.) Messung der beim Fall von feingemahlenen *Bleiglanz*teilchen durch Lsgg. von $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Cr(NO_3)_3$ u. $Th(NO_3)_4$ verschiedener Konz. zwischen oberem u. unterem Ende des Fallrohres auftretenden Potentialdifferenz, die dem ζ-Potential innerhalb gewisser Grenzen proportional ist, ergibt einen Zusammenhang zwischen der Toxizität von $Ag^{\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ u. $Co^{\cdot\cdot}$ bei der Flotation von Bleiglanz u. der Ladung der Bleiglanzteilchen in den Nitratlsgg.; der starke Effekt bei $Ag^{\cdot}$ beruht wahrscheinlich auf dessen viel größerer Adsorbierbarkeit. Bei $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ u. $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ (Resultate unregelmäßig) kein Zusammenhang zwischen Toxizität u. elektr. Ladung des Bleiglanzes. (Colloid Symposium Monograph **7**. 115—18. 1930. Minneapolis [Minn.], Univ. of Minnesota.) KRÜGER.

T. J. Ess, *Eine neue Art eines kontinuierlichen Heizofens.* Der MC CANN-Conveyor-Herdofen wird genau beschrieben. (Blast Furnace Steel Plant **18**. 1137—38. 1142. Juli 1930. Massillon [Ohio], Central Alloy Steel Corp.) WILKE.

J. W. Bolton, *Klassifikation von Graugußlegierungen.* Zum Zwecke wissenschaftlicher Unterss. an Grauguß werden von den 5 Einteilungsmöglichkeiten, chem. Zus., Chargenführung, Schmelzprozeß, therm. u. mechan. Vorgänge, Konstruktion u. Betriebsbedingungen, zwei als geeignete Grundlage empfohlen, nämlich chem. Zus. u. therm. Vorgänge. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part 2. 67—75. 142. Juni 1929.) EDENS.

R. S. Mac Pherran, *Einfluß der Abmessungen und der verschiedenen Zusammensetzungen auf die physikalischen Eigenschaften von Gußeisen.* Es wird der Einfluß der Probenstärke untersucht auf die Brinellhärte u. Zerreißfestigkeit von einem harten niedrig silicierten, einem weichen hochsilicierten u. einem hochwertigen, mit Ni legierten Gußeisen. Gefügeunterss. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part 2. 76—82. 142. Juni 1929.) EDENS.

E. J. Lowry, *Bearbeitbarkeit von Gußeisen.* Kurze Betrachtungen über die Beurteilung der Bearbeitbarkeit von Gußeisen durch Härtebestst., sowie über die Möglichkeiten der Verbesserung der Bearbeitbarkeit. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part 2. 126—27. 166. Juni 1929.) EDENS.

F. B. Coyle, *Statische Festigkeit von unlegiertem und legiertem Gußeisen.* Vf. ist der Überzeugung, daß nur Zug- bzw. Druckverss. sich zur Prüfung von Gußeisen eignen. Es wird der Einfluß von Si, Ni u. Cr auf die Zerreißfestigkeit in Diagrammen zusammengestellt. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part 2. 87—93. 142. Juni 1929.) ED.

J. T. Mac Kenzie, *Elastische Eigenschaften von Gußeisen.* Nach einer kurzen Besprechung von 2 Formeln zur Berechnung des Elastizitätsmoduls u. der Dehnung werden Zug-Dehnungskurven, auch bei wiederholten Belastungen sowie bei erhöhten Tempp., für Gußeisen gebracht. Es werden Beziehungen aufgestellt zwischen dem Elastizitätsmodul u. dem Graphitgeh. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part 2. 94—99. 142. Juni 1929.) EDENS.

H. Bornstein, *Kerbzähigkeitsprüfung an Gußeisen.* Eine allgemeine Besprechung des Wertes einer Kerbzähigkeitsprüfung bei Gußeisen, sowie eine Zusammenfassung über frühere Arbeiten auf diesem Gebiet. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part 2. 109—14. 165. Juni 1929.) EDENS.

A. L. Boegehold, *Verschleißprüfung an Gußeisen.* Nach einer kurzen Beschreibung einiger Methoden zur Best. der Verschleißfestigkeit wird auf frühere Arbeiten über den Verschleiß von Gußeisen eingegangen. Ferner werden Verschleißverss. ausgeführt an Automobilzylindern, wobei Vf. zu der Ansicht gelangt, daß gute Ölung die beste Methode ist, um Verschleiß zu vermeiden. Schmutz u. Ölmangel sind die Hauptursachen für den Verschleiß von Zylindern. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part 2. 115—25. 166. Juni 1929.) EDENS.

W. H. Rother und **V. M. Mazurie**, *Beziehungen zwischen Probekörper vom Gußstück und den Gußstücken.* Es wird hingewiesen auf Unterschiede der mechan. Eigg. von Probekörpern, die an einem Gußstück angegossen sind, u. der mechan. Eigg. des eigentlichen Gußstückes selber. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part 2. 83—86. 142. Juni 1929.) EDENS.

Lawford H. Fry, *Die Wirkung der Querschnittsverminderung vom Gußblock zum Schmiedestück bei Stahlschmiedestücken.* Es wird der Einfluß der Querschnittsverminderung beim Schmieden von Stahlgußblöcken auf die mechan. Eigg. u. das Gefüge untersucht. Es wird festgestellt, daß es unnötig ist, ein bestimmtes Maß der Querschnittsverminderung vorzuschreiben, während beim Vorwalzen von Blöcken eine Querschnittsverminderung von 3 : 1 zu empfehlen ist. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29** Part 2. 170—82. Juni 1929.) EDENS.

Willis A. Slater und **George A. Smith**, *Zerreiß-, Biege- und Kerbschlagversuche an Armierungseisen.* An Armierungseisen für Eisenbeton werden Kaltbiege-, Zerreiß- u. Kerbschlagverss. ausgeführt, wobei beim Biegevers. eine besondere Biegemaschine verwendet wird. Es wird festgestellt, daß das Biegen die Zugfestigkeit wenig beeinflußt. Andererseits geben die Kerbschlagergebnisse ein gutes Maß für die Streckgrenze des Materials. Ferner wird beobachtet, daß die scheinbare Streckgrenze beim Biegevers. viel höher liegt als die Streckgrenze, die im n. Zerreißvers. bestimmt wird. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part 2. 183—203. Juni 1929.) EDENS.

D. Hanson, S. L. Archbutt und **Grace W. Ford**, *Untersuchung über den Einfluß von Verunreinigungen auf Kupfer.* Teil 6. *Der Einfluß von Phosphor auf Kupfer.* (5. vgl. C. **1927**. I. 2603.) Nach einer kurzen Besprechung über frühere Arbeiten über den Einfluß von P auf Cu wird über umfangreiche Verss. an Legierungen aus Cu mit P-Gehh. von 0,014—0,950% berichtet. Es wird das Makro- u. Mikrogefüge untersucht, ferner der Einfluß von P auf das Verh. von Cu beim Warm- u. Kaltwalzen. Außerdem werden D., Brinellhärte, Zerreißfestigkeit, Dehnung u. Kontraktion nach verschiedenen Wärmebehandlungen bestimmt, ferner auch elektr. Leitfähigkeit, Ermüdung u. Kerbzähigkeit. Endlich wird festgestellt, wie weit P in Cu l. ist, wobei eine mit sinkender Temp. abnehmende Löslichkeit beobachtet wird. Cu-P-Legierungen sind daher alterungsfähig; der Einfluß der Alterung auf Brinellhärte u. Zerreißfestigkeit wird verfolgt. (Journ. Inst. Metals **43**. Nr. 1. 41—72. 1930. Teddington, Nat. Phys. Lab.) EDENS.

Arthur Phillips und **Gerald Edmunds**, *Röntgenuntersuchungen an Kupfer, das gerichtete Eigenschaften beim Tiefziehen zeigte.* Es wird über Röntgenunterss. berichtet an k. gewalztem u. geglühtem Cu, das beim Tiefziehen gerichtete Eigg. aufwies. Es wird nachgewiesen, daß gewalztes Cu ausgesprochene Faserstruktur besitzt, besonders wenn das Material mit sehr großen Verformungsgraden gewalzt worden ist. Zur Vermeidung solcher Erscheinungen darf die Verformung nicht zu stark u. die Glühtemp. nicht zu hoch gewählt werden. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part 2. 438 bis 447. Juni 1929.) EDENS.

Colin G. Fink und **Clarence K. Conrad jr.**, *Die elektrolytische Abscheidung von Blei-Thalliumlegierungen.* Legierungen von Pb mit 20—65% Tl gehören zu den beständigsten unter allen Legierungen. Die elektrolyt. Abscheidung gelingt unter Anwendung eines *Perchlorat*bades. Um einen 70% Pb u. 30% Tl enthaltenden Nd. zu erzielen, muß man eine Tl-Konz. von 30 g/l, gegenüber 5 g/l Pb wählen. — 20—30 g/l freie Säure, Stromdichte 0,54 Amp./qdm, bei 25°. Die prozentuale Zus. des Nd. läßt sich durch Änderung des Verhältnisses Tl-Pb leicht regeln. (Trans. Amer. electrochem. Soc. **58**. 6 Seiten. Columbia Univ. Sep.) KUTZELNIGG.

J. B. Johnson und **T. T. Oberg**, *Dauerfestigkeit von einigen Aluminiumlegierungen.* Bisher wurde für die Dauerstandfestigkeit 300 Millionen Lastwechsel als Grenze angenommen für Al-Legierungen. Vf. weist nach, daß selbst 500 Millionen Lastwechsel nicht ausreichen, um die Dauerstandfestigkeit zu bestimmen. Diese Feststellung ist wichtig für die Konstruktion eines Propellers für Flugzeuge, da man die zulässigen Beanspruchungen dementsprechend herabsetzen muß. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part 2. 339—52. Juni 1929.) EDENS.

Sam Tour, *Aluminiumlegierungen für Spritzguß.* Nach einer Besprechung des Einflusses verschiedener Faktoren, wie Oberflächenbeschaffenheit des Gußstückes, Abnutzung der Formen, Dünnflüssigkeit des Metalls, Schrumpfen, Lunker u. Porosität auf die Eigg. von Spritzguß, wird der Einfluß verschiedener Zusatzmetalle, wie Zn, Ni, Si, Fe, Mg, Sn, auf die metallurg. u. mechan. Eigg., ferner auf die Bearbeitbarkeit, die Polierfähigkeit u. die Eignung für galvan. Überzüge erörtert. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part 2. 487—505. Juni 1929.) EDENS.

C. H. Davis und **E. L. Munson**, *Härtebeziehungen und physikalische Eigenschaften einiger Kupferlegierungen.* An handelsüblichen Cu-Zn-, Cu-Sn- u. Cu-Ni-Zn-Legierungen werden Unterss. ausgeführt über Brinell-, Rockwell- u. Shorehärte, ferner über Zerreißfestigkeit u. Dehnung, sowie über Beziehungen der einzelnen Härteeigg. zur Zerreiß-

festigkeit u. Dehnung. Es wird der Einfluß der chem. Zus. u. der Wärmebehandlung, wie Walzen u. Glühen, auf die Werte verfolgt. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part 2. 422—37. Juni 1929.) EDENS.

H. J. French und **E. M. Staples**, *Lagerbronzen mit und ohne Zink.* (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part 2. 450—86. Juni 1929. — C. **1929**. II. 2823.) ED.

J. R. Townsend, W. A. Straw und **C. H. Davis**, *Physikalische Eigenschaften und Prüfmethoden einiger Nichteisenmetalle für Bleche.* An 4 verschiedenen Messinglegierungen, sowie an 2 Neusilberlegierungen u. einer Phosphorbronze werden Zerreißfestigkeit u. Rockwellhärte bestimmt. Die Beziehungen der beiden Eigg. zueinander, sowie die Grenzen der Zerreißfestigkeit in Abhängigkeit von dem Walzgrad werden für jede Legierung aufgestellt. Ferner werden die Korngrößen der einzelnen Legierungen bestimmt, sowie Maximal- u. Minimalwerte angegeben. Bei den Verss. wird eine verbesserte Best.-Methode der Rockwellhärte verwendet, indem man Vergleichsproben bekannter Härte benutzt zur genauen Best. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part 2. 381—421. Juni 1929.) EDENS.

J. R. Townsend und **Charles H. Greenall**, *Ermüdungsuntersuchungen an Nichteisen-Blechmaterialien.* An 5 Messinglegierungen, 1 Neusilberlegierung, 1 Phosphorbronze u. 1 „Everdur"-Legierung werden Dauerfestigkeitsunterss. ausgeführt. Kaltverarbeitung erhöht die Dauerfestigkeit, allerdings nicht in demselben Maße, wie die Zerreißfestigkeit erhöht wird. Ferner wird die Dauerfestigkeit von α-Messing erhöht durch Ausscheidungshärtung mittels Nickelsilicid. An Hand von Gefügeunterss. wird festgestellt, daß der Ermüdungsbruch der untersuchten Legierungen transkrystallin erfolgt. — Das Verhältnis von Dauerfestigkeit zur Zerreißfestigkeit liegt zwischen 0,12 u. 0,36, abhängig von der chem. Zus., Wärmebehandlung u. Kaltverarbeitung. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part 2. 353—70. Juni 1929.) EDENS.

R. L. Templin, *Die Bestimmung und Bedeutung der Proportionalitätsgrenze bei der Prüfung von Metallen.* Es wird der Einfluß verschiedener Faktoren, wie Art des zu prüfenden Materials, Probeform, Prüfapparatur, Prüfvorgang u. Deutung der Prüfergebnisse auf die Proportionalitätsgrenze erörtert. Ferner wird die Bedeutung der Proportionalitätsgrenze als Materialeig. besprochen. Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß die Best. der Streckgrenze (0,2-Grenze) geeigneter ist zur Kennzeichnung eines Materials. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part 2. 523—53. Juni 1929.) ED.

R. E. Peterson, *Ermüdungsversuche an großen Proben.* Bei unhomogenem Material, z. B. bei Güssen oder geschweißten Metallen eignen sich große Probestücke besser für Ermüdungsverss. Es werden 3 Maschinen für Ermüdungsverss. an großen Proben beschrieben. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part 2. 371—80. Juni 1929.) ED.

E. Dworzak, *Sparsames Beizen von dünnen Blechen.* Für Emaillier- u. Tiefstanzzwecke, zum Verzinnen usw. können nur solche Bleche Verwendung finden, die von der anhaftenden, beim Ausglühen u. Walzen entstandenen Oxydschicht befreit wurden. Dies geschieht durch Beizen in verd. Säuren. Vf. hat Beizverss. an Eisenblechen gleichen Gewichts u. gleicher Oberfläche in verd. H_2SO_4 ausgeführt, um die günstigste Konz., Beizdauer usw. zu ermitteln. Am ungünstigsten verläuft das Beizen in 15%ig. H_2SO_4, da auf 1 t 1 mm starkes Blech 40 kg H_2SO_4 62° Bé verbraucht u. 2,3% Fe in Lsg. gehen. Bei Zusatz des Beizsparpräparats „Passiv" sinkt der H_2SO_4-Verbrauch auf die Hälfte. Noch bessere Ergebnisse wurden mit Beizsparmittel „Vogel" u. „K" erzielt. Über die günstigsten Tempp., Säurekonzz. usw. vgl. Tabellen im Original. (Przemysl Chemiczny **14**. 361—73. 20/10. 1930.) SCHÖNFELD.

H. C. Mougey, *Die Calciumchloridprobe für Elektroplattierungen.* $CaCl_2$, das Cr stark angreift, ist infolge seiner Verwendung zur Staubbindung, im Staube u. in den Pfützen der Autostraßen reichlich vorhanden. Vf. empfiehlt daher an Stelle der Salz-Sprühprobe eine entsprechende Probe mit $CaCl_2$. Der stärkere Angriff durch $CaCl_2$ beruht auf der Einw. der Kohlensäure der Luft, welche HCl in Freiheit setzt. (p_H-Wert einer 20%ig. $CaCl_2$-Lsg. nach kurzer Zeit 4,5!). Verschiedene Cr-Plattierungen haben eine verschiedene Widerstandsfähigkeit, ebenso ist die korrodierende Wrkg. von $CaCl_2$-Lsgg. nicht in allen Fällen gleich. (Trans. Amer. electrochem. Soc. **58**. 6 Seiten. General Motors Corp. Detroit. Sep.) KUTZELNIGG.

R. J. Wirshing, *Wärmebehandlung von Chromniederschlägen zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion.* Cu-Bleche, die bei niederer Stromdichte u. hoher Badtemp. verchromt worden waren, erwiesen sich als auffallend beständig gegenüber dem $CaCl_2$-Angriff. Es wird das auf den geringeren Wasserstoffgeh. der so plattierten Bleche zurückgeführt. Durch Wärmebehandlung der Cr-Ndd. — 30 Min.

bei 232° —, wodurch der Wasserstoff entfernt wird, läßt sich die Beständigkeit gegen $CaCl_2$ um das siebenfache verbessern. (Trans. Amer. electrochem. Soc. **58**. 4 Seiten. General Motors Corp. Detroit. Sep.) Kutzelnigg.

D. J. Mc Adam, jr., *Korrosion von Metallen bei wechselnden Belastungen.* (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part. 2. 250—313. Juni 1929. — C. **1930**. II. 1275.) Ede.

H. O. Forrest, *Korrosion von Gußeisen.* Es wird zunächst die Korrosion von Gußeisen in W. erörtert, wobei der Einfluß von Schutzschichten, sowie der Einfluß der Eigg. des Gußeisens berücksichtigt werden. Ferner werden dann noch andere Arten der Korrosion besprochen, wie Korrosion durch Erde, durch die Atmosphäre u. durch Öle u. Gase. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part 2. 128—37. 169. Juni 1929.) Edens.

Harry E. Perkins, *Korrosion und Anstrich von Stahl.* (Drugs, Oils Paints **46**. 51—53. 89—90. Aug. 1930. — C. **1930**. II. 300.) König.

V. V. Kendall und **E. S. Taylerson**, *Eine kritische Betrachtung der Korrosionsergebnisse der A. S. T. M. an handelsüblichen Eisen- und Stahlblechen ohne Schutzschicht.* Es wird berichtet über Korrosionsverss. an Eisen- u. Stahlblechen in Industrie-, Land- u. Seeluft. Es wird festgestellt, daß Cu die Korrosion vermindert, u. zwar besonders stark in größeren Gehh. mit höheren P-Gehh. zusammen. Mn u. S dagegen erhöhen die Wrkg. des Cu nicht. Bei Korrosionsverss. in Fll. zeigt sich kein Einfluß von Cu; die Korrosion scheint nicht so sehr von der chem. Zus. abzuhängen, vielmehr von äußeren Einflüssen. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part. 2. 204—19. Juni 1929.) Edens.

H. S. Rawdon, *Der Einfluß von Korrosion in Verbindung mit Beanspruchungen auf die Zerreißeigenschaften von Duraluminblech.* (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part 2. 314—38. Juni 1929. — C. **1929**. II. 1212.) Edens.

R. F. Passano und **Anson Hayes**, *Eine Methode, Ergebnisse über die Lebensdauer von Eisenlegierungen auszuwerten.* Betrachtungen über die Auswertung von Korrosionsergebnissen an Eisenlegierungen mittels Wahrscheinlichkeitsrechnung u. Großzahlforschung. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part. 2. 220—33. Juni 1929.) Ede.

E. S. Taylerson, *Methode der Herstellung von Kupferabbildungen von korrodierten Metallgegenständen.* Es wird beschrieben, wie man zum Zwecke der Verfolgung des Korrosionsverlaufes, z. B. von genieteten Blechen im Seewasser, zunächst einen Wachsabdruck macht, auf dem dann elektrolyt. Cu niedergeschlagen wird. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials **29**. Part 2. 234—37. Juni 1929.) Edens.

Glaeser Research Corp., New York, übert. von: **Walter Glaeser**, Brooklyn, *Gewinnung von Quecksilber.* Man läßt auf feinverteilten Zinnober Erdalkalihydroxyd u. Alkalisulfhydrat einwirken. Aus der ein Doppelsulfid, z. B. $HgS \cdot Na_2S$ oder $HgS \cdot BaS$ oder $2\,HgS \cdot BaS \cdot Na_2S$, bildenden Lsg. wird das Hg durch geeignete Metalle, z. B. Zn oder Al, als Amalgam gewonnen. (**A. P. 1774883** vom 14/11. 1924, ausg. 2/9. 1930.) Drews.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, *Rhenium.* Die entsprechenden Mineralien, wie Columbit, Gadolinit oder magnet. Pyrite, werden mit HCl oder H_2SO_4 behandelt u. das Re mit H_2S als Sulfid gefällt, gegebenenfalls zusammen mit anderen Sulfiden. Die Sulfidfällung wird in HNO_3 gel. u. die anderen Bestandteile außer Re mit NH_4NO_3 u. H_3PO_4 oder einem Phosphat gefällt. Alsdann wird wieder mit H_2S behandelt usw. Ist das Re genügend konz., so kann es schließlich durch fraktionierte Sublimation gewonnen werden, nachdem die angereicherten Sulfide mit H reduziert, in O schwach erhitzt u. nochmals reduziert wurden. Der Vorgang wird wiederholt. (**E. P. 332627** vom 27/2. 1929, ausg. 21/8. 1930. Prior. 22/11. 1928.) Drews.

Barrett Co., New York, übert. von: **Clarence R. Eckert**, Englewood, N. J., *Korrosionsschutzmittel*, bestehend aus einer homogenen Mischung von 10 bis 30% Glimmermehl u. 70 bis 90% Steinkohlenteerpech, die bei 125 bis 140° F. verrührt werden. (**A. P. 1773131** vom 23/1. 1929, ausg. 19/8. 1930.) M. F. Müller.

IX. Organische Präparate.

A. Klemenc, *Theoretische und experimentelle Untersuchung zu einem hohe Ausbeute liefernden technischen Harnstoffprozeß.* Vf. untersucht die Bldg. von Harnstoff aus *Kohlenoxysulfid* u. *Ammoniak* nach der Gleichung:

$$COS_{gas} + 2\,NH_{3gas} = CO(NH_2)_{2fest} + SH_{2gas},$$

in erster Rk. bildet sich dabei thiocarbaminsaures Ammonium, das sich schon bei gelindem Erhitzen in Harnstoff verwandelt: $CO<^{SNH_4}_{NH_2} \rightleftharpoons CO(NH_2)_2 + SH_2$. Theoret. muß der auf diese Weise gebildete Harnstoff vollkommen rein sein. Der S, der durch das COS in den Prozeß eingeführt wird, kann durch Verbrennen des SH_2 zurückgewonnen werden. (Ztschr. Elektrochem. **36**. 799—802. Sept. 1930. Wien, Univ.) WRE.

Imperial Chemical Industries Ltd. und **George Frederick Horsley**, London, *Herstellung von Isopropylalkohol* durch Hydrierung von *Aceton* in Dampfform in Ggw. eines Katalysators, der Cu oder Ag zusammen mit mindestens einem Oxyd oder Hydroxyd eines zweiwertigen Metalls enthält. (**E. P. 327 224** vom 25/1. 1929, ausg. 24/4. 1930.) ULLRICH.

Edgar Neumann, London, *Herstellung von Butylalkohol.* Höhere Alkohole im Gemisch mit höheren Aldehyden u. Ketonen werden aus niederen Alkoholen dadurch gewonnen, daß letztere in Dampfform über erhitzte Katalysatoren geleitet werden, die aus 2 Komponenten bestehen, von denen eine ein Metall enthält, das sowohl hydrierend als auch dehydrierend wirkt u. die andere aus Oxyden oder Salzen besteht, die als dehydrierende Mittel für Alkohole bekannt sind. Die Rk. wird bei gewöhnlichem Druck u. bei Tempp. nicht über 350° ausgeführt. Aus *Propylalkohol* erhält man so *2-Methylpentanol-1* u. *2-Methylpentanal-1*, aus *A.*: *Butylalkohol*, aus *Isopropylalkohol*: *Methylisobutylcarbinol* u. *Methylisobutylketon*, aus A. u. Isopropylalkohol: Methylisobutylcarbinol u. *Methylpropylcarbinol*, neben *Butyraldehyd*, *Methylisobutylketon* u. *Methylpropylketon.* (**E. P. 326 812** vom 18/9. 1928, ausg. 17/4. 1930.) ULLRICH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Alkoholen. Aldehyde* oder *Ketone* werden mit H_2-haltigen Gasen, die nicht mehr als 80% H_2 enthalten u. die frei von Katalysatorgiften sind, in Ggw. von hydrierend wirkenden Katalysatoren, wie z. B. Ni oder Cu, bei 10—100 at reduziert. So erhält man aus CH_3CHO bei 30—35° *A.* u. aus *Aldol n-Butylalkohol* neben *1,3-Butylenglykol.* (**E. P. 327 573** vom 6/4. 1929, ausg. 1/5. 1930.) ULLRICH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Acetaldehyd.* C_2H_2 wird in eine katalyt. wirkende Fl., die eine Hg-Verb. u. eine Säure enthält, bei über 85° u. im Überschuß zweckmäßig unter hohem Druck, eingeleitet. Gegebenenfalls wird das C_2H_2 mit anderen Gasen verd. Der Prozeß wird im Kreislauf durchgeführt. (**F. P. 671 285** vom 11/3. 1929, ausg. 11/12. 1929. D. Prior. 15/2. 1929.) ULLRICH.

Schering-Kahlbaum A.-G., Deutschland, *Herstellung von Aceton aus Acetylen.* C_2H_2 u. W.-Dampf werden bei 300—550° über Kontakte geleitet, die Gemische von *Zinnoxyd* mit Oxyden, Hydroxyden oder Carbonaten des Ce, Th oder der Metalle der alkal. Erden oder Salze dieser Metalle enthalten, die sich leicht in die Oxyde umsetzen. Z. B. können als Katalysatoren verwendet werden: ein Gemisch aus Zinnoxyd mit Oxyden des Zr, Cr oder Zn, oder ein Gemisch der Oxyde des Zr, Ce, Th oder Ti für sich oder mit Metallen der alkal. Erden. Oder aber man verwendet Katalysatoren, die mehr als 2 Oxyde der oben genannten Metalle enthalten u. die so zusammengesetzt sind, daß eines dieser Metalloxyde ein Oxyd des Sn, Ce, Zr, Th oder Ti ist. Gegebenenfalls können die Kontaktstoffe noch mit Silicaten, wie Bimsstein, Zeolith oder Zement vermischt sein. (**F. P. 672 629** vom 5/4. 1929, ausg. 4/1. 1930. D. Prior. 7/4. u. 4/12. 1928.) ULLRICH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Glycerinestern höherer Fettsäuren* aus Säure u. Alkohol in fl. Phase. — In einem mit Kohlestückchen gefüllten Rk.-Turm werden bei 180—200° innerhalb 2 Stdn. 500 Teile Ölsäure, die 0,1% Sn-Oleat enthalten, u. 100 Teile Glycerin im oberen Teil des Turmes eingeleitet. Der Druck wird dabei auf 10—20 mm Hg gehalten. Der Ester sammelt sich auf dem Boden des Turmes an. Die Kohlestückchen können auch durch Bimsstein ersetzt werden. (**F. P. 685 433** vom 23/11. 1929, ausg. 10/7. 1930. D. Prior. 15/12. 1928.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Glycerinester höherer Fettsäuren.* (**E. P. 332 267** vom 18/3. 1929, ausg. 14/8. 1930. — Vorst. Ref.) ENGEROFF.

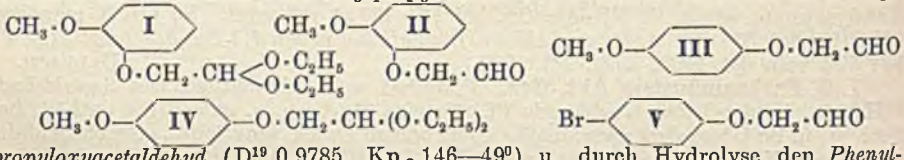
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Zuckern und mehrwertigen Alkoholen* durch Erhitzen von HCHO oder dessen Polymeren in Ggw. eines Katalysators (Bleioxyd, Calciumoxyd) u. eines aliphat., ein- oder mehrwertigen Alkohols, der mit W. mischbar ist. Die entstandenen *Zucker* werden alsdann katalyt.

reduziert u. man erhält so die gewünschten mehrwertigen Alkohole. Aus 30%ig. HCHO u. *Methylalkohol* erhält man einen reinen weißen, sirupösen Zucker, u. aus *Trioxymethylen* u. *Glycerin* einen 30% *Glucose* enthaltenden Zucker. Ähnliche Prodd. gewinnt man aus Methylalkohol u. HCHO in Ggw. von $Ca(OH)_2$ u. PbO. (**E. P. 327 193** vom 3/12. 1928, ausg. 24/4. 1930.) ULLRICH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Metallcarbamaten* durch Umsetzung von Ammoniumcarbamat mit anorgan. Metallverbb. in Ggw. von organ. indifferenten Fll., welche die Ausgangsstoffe zu lösen vermögen, wie fl. NH_3, Alkohole, z. B. Methyl- oder Äthylalkohol, u. Formamid. — NaCl wird in fl. NH_3 gel. u. dazu eine Lsg. oder Suspension von $NH_2 \cdot COONH_4$ in fl. NH_3 gegeben. Nach dem Verrühren 8 Stdn. bei Zimmertemp. u. unter erhöhtem Druck wird das abgeschiedene $NH_2 \cdot COONa$ abfiltriert. — $CaCl_2$ in A. gel. wird mit einer alkoh. Lsg. von NH_2COONH_4 zu $(NH_2 \cdot COO)_2Ca$ umgesetzt. In gleicher Weise werden die Ba- u. Zn-Salze der Carbaminsäure hergestellt. (**E. P. 332 584** vom 20/3. 1929, ausg. 21/8. 1930.) M. F. MÜLLER.

J. D. Riedel-E. de Haën Akt.-Ges., Berlin-Britz (Erfinder: **Karl Heinrich Slotta, Rudolf Tschesche** und **Erich Hesse**, Breslau), *Darstellung von Guanidinderivaten*, dad. gek. — 1. daß man Guanidin, zweckmäßig in der Wärme auf Isothiocyanate der Formel RNCS, worin R einen aliphat. oder substituierten aromat. Rest bedeutet, in einem Lösungsm. einwirken läßt, — 2. daß man das Guanidin in Form seiner Salze anwendet u. durch geeignete Zusätze zum Lösungsm. die Base in Freiheit setzt. — Hierzu vgl. C. **1930**. I. 1288. (**D. R. P. 504 996** Kl. 12o vom 24/2. 1928, ausg. 12/8. 1930.) ALTPETER.

Parfümerie Houbigant und **Sébastien Sabetay**, Frankreich, *Herstellung von Aldehyden*. Alkoylacetale u. Aryloxyacetale werden durch Erhitzen von Alkohol oder Phenol mit *Chlor-* oder *Bromacetal* u. die entsprechenden Aldehyde durch Hydrolyse erhalten. So erhält man aus *Phenylpropylalkohol* u. *Chloracetal* das *Acetal des Phenyl-*



propyloxyacetaldehyd (D^{19} 0,9785, $Kp._7$ 146—49°) u. durch Hydrolyse den *Phenylpropyloxyacetaldehyd* ($Kp._6$ 130—131°, *Semicarbazon* F. 120°). Auf ähnliche Weise erhält man: 1. $CH_3(CH_2)_6 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2CH \cdot (OC_2H_5)_2$ ($Kp._{5-6}$ 121,5—122°, $D.^{13,5}$ 0,8823). 2. $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2CHO$ ($Kp._6$ 93—94°). 3. *Undecylenyloxyacetaldehyd* ($Kp._{7,5}$ 140°, $D.^{20}$ 1,059). 4. (I) ($Kp._8$ 160—61°). 5. (II) ($Kp._6$ 120—21°). 6a. (III) ($Kp._{14}$ 143—144°, $D.^{20}$ 1,176, *Semicarbazon* F. 168—169°). 6b. (IV) ($Kp._{15}$ 166—168°). 7. Das *Acetal des Eugenyl- (oder Isoeugenyl-)oxyacetaldehyds* ($Kp._6$ 175—176°, $D._{21}$ 1,036). 8. *Eugenyl- (oder Isoeugenyl-)acetaldehyd* (*Semicarbazon* F. 189—189,5°). 9. (V) ($Kp._7$ 132—135°, *Semicarbazon* F. 202—203°). (**F. P. 673 379** vom 3/8. 1928, ausg. 14/2. 1930.) ULLRICH.

Gas Light and Coke Co., **William Gordon Adam**, **William Vivian Shannan** und **Malcolm Cuckney**, London, *Katalytische Oxydation von Toluol* in der Dampfphase mit Luft in Ggw. von W.-Dampf zu *Benzaldehyd* u. (oder) *Benzoesäure*. Der Toluoldampf wird mit der Luft durch einen W.-Verdampfer geleitet u. dann der Rk.-Kammer zugeleitet. Arbeitstemp. 400—420°. (**E. P. 331 525** vom 29/1. 1929, ausg. 31/7. 1930.) M. F. MÜLLER.

Graesser-Monsanto Chemical Works Ltd., Ruabon, England, übert. von: **Thomas Smyth Carswell**, Glendale, Missouri, V. S. A., *Trennung von Alkoxyisoeugenol und Alkoxyisochavibetol und Herstellung von Isoeugenol*. (**E. P. 303 021** vom 24/12. 1928, ausg. 20/2. 1929. A. Prior. 22/12. 1927. — C. **1930**. I. 586 [F. P. 666593].) ULLRICH.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: **Walter Schoeller, Hans Jordan** und **Reinhard Clerc**, Berlin), *Verfahren zur Darstellung von Menthol, seinen Isomeren oder Homologen und den entsprechenden Ketonen*. (**D. R. P. 506 044** Kl. 12o vom 17/8. 1926, ausg. 28/8. 1930. — C. **1929**. I. 2823 [E. P. 276010].) M. F. MÜLLER.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Samuel Coffey**, Blackley, Manchester, *Herstellung von Triarylcarbinolen. Diarylketone*, mit Ausnahme von Tetraalkyldiaminodiarylketon, die außer der CO-Gruppe keine reaktionsfähige andere

Gruppen enthalten, u. aromat. Halogenverbb., die keine reaktionsfähige Gruppen außer der Halogengruppe enthalten, werden zusammen allmählich in ein h. Verdünnungsmittel (*Bzl.*), das ein *Alkalimetall* oder eine *Alkalimetallegierung* enthält, gegeben. Die Zugabe wird so geregelt, daß nach Beginn der Rk. die Zuführung von Wärme überflüssig ist. Man erhält so aus *Benzophenon* u. *p-Chlortoluol*: *Diphenyl-p-tolylcarbinol*; aus *Di-p-tolylketon* u. *Brombenzol*: *Phenyldi-p-tolylcarbinol* u. aus den entsprechenden Komponenten *Triphenylcarbinol, 4-Methoxytriphenylcarbinol, Diphenyl-α-naphthylcarbinol* u. *4,4'-Dimethoxytriphenylcarbinol*. (**E. P. 325 933** vom 1/1. 1929, ausg. 27/3. 1930.) Ullrich.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von β-Naphthylaminoaryloxyfettsäuren* durch Behandeln von β-Naphtholen oder β-Naphthylaminen mit Sulfiten u. 3- oder 4-Aminophenoxyfettsäuren. — Z. B. wird *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure* als Na-Salz in wss. Lsg. im Gemisch mit dem Na-Salz der *4-Aminophenoxyessigsäure* (I) nach Zusatz von 40%ig. $NaHSO_3$-Lsg. am sd. W.-Bad erhitzt. Nach kurzer Zeit beginnt heftige CO_2-Entw. Nach 8std. Erwärmen wird die SO_2 durch HCl verdrängt. Beim Erkalten fällt die *2'-Naphthyl-4-aminophenoxyessigsäure* aus, Krystalle aus Ac., F. 156°, kuppelt mit diazotierter *4-Nitranilin-2-sulfonsäure* (II) in Ggw. von CH_3COOH zu einem bläulichvioletten Farbstoff. — Verwendet man *2-Oxynaphthalin-6-carbonsäure*, so erhält man *6'-Carboxy-2'-naphthyl-4-aminophenoxyessigsäure*, die mit II einen wl. blauvioletten Farbstoff liefert. — Aus *2-Oxynaphthalin-7-sulfonsäure* u. I wird bei 20std. Erhitzen am Rückfluß *7'-Sulfo-2'-naphthyl-4-aminophenoxyessigsäure* erhalten; diese, wie auch ihr Na-Salz, sind ll. in W. u aussalzbar, liefern mit II einen violetten Farbstoff, mit HNO_2 eine gelbliche Nitrosoverb. — In gleicher Weise lassen sich umsetzen *2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2,8-Dioxynaphthalin-6-sulfonsäure, 1-Amino-6-oxynaphthalin-3-sulfonsäure, 2,5-Dioxynaphthalin-7-sulfonsäure, 2,6-Diaminonaphthalin-8-sulfonsäure*. (**E. P. 331 597** vom 10/4. 1929, ausg. 31/7. 1930.) Altp.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kränzlein, Heinrich Vollmann** und **Ernst Diefenbach**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Herstellung von Halogennaphthalinketonen*. (**D. R. P. 495 332** Kl. 12o vom 27/11. 1927, ausg. 4/4. 1930. — C. **1930**. I. 1221.) Hoppe.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Arthur Lüttringhaus** und **Filip Kačer**, Mannheim), *Darstellung von Ketonen der Anthracenreihe*, dad. gek., daß man die nach D. R. P. 493688; C. **1930**. I. 3486 erhältlichen meso-Anthracylalkylketone durch genügend kräftige Einw. von $AlCl_3$ in α- oder β-Anthracylalkylketone überführt. — Z. B. werden 110 Teile *9-Anthracylmethylketon* in 500 Teilen Nitrobzl. gel. u. 67 Teile $AlCl_3$ langsam eingetragen. Nach 4-std. Rühren fügt man 500 Teile Bzl. hinzu, saugt das rote Doppelsalz ab u. zerlegt mit W. Das Prod. ist fast reines *2-Anthracylmethylketon*. (**D. R. P. 499 051** Kl. 12o vom 31/8. 1926, ausg. 30/5. 1930. Zus. zu **D. R. P. 492247**; C. **1930**. I. 2631.) Hoppe.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung eines neuen Kondensationsproduktes der Anthrachinonreihe*. Zu dem Ref. nach E. P. 315911 (C. **1930**. I. 588) ist nachzutragen: *1-Aminoanthrachinon* wird fein verteilt mit 20 Teilen 25%ig. alkoh. KOH unter Durchleiten von Luft am Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei die rote Farbe der Schmelze unter Abscheidung dunkler Krystalldrusen tiefbraun wird. Nach ca. 2 Stdn. wird das Prod. unbekannter Konst. abgesaugt u. mit A. u. W. gewaschen. Aus Anilin braunrote Blättchen, wl. in organ. Lösungsmm. mit braunroter, in konz. H_2SO_4 mit grünlichblauer Farbe, die auf Zusatz von CH_2O korinthrot wird. Daneben entsteht ein brauner, in H_2SO_4 gelb l. Körper sowie eine aus Anilin in gelben Nadeln krystallisierende Verb., die sich in H_2SO_4 mit orangegelber Farbe u. starker, gelbgrüner Fluorescenz löst. (**Schwz. P. 136 039** vom 24/4. 1928, ausg. 2/1. 1930. D. Prior. 2/5. 1927.) Hoppe.

National Aniline & Chemical Co. Inc., New York, übert. von: **Wilfred M. Murch**, Hamburg, und **Winfred J. Cauwenberg**, Buffalo, New York, *Reinigung von 2-Aminoanthrachinon* durch Behandeln mit Oxydationsmitteln in Ggw. von W. — Z. B. werden 175 Teile rohes *2-Aminoanthrachinon*, erhalten durch Erhitzen von 2-Chloranthrachinon mit wss. NH_3 unter Druck in Ggw. von $CuSO_4$, mit einer Lsg. von 15 Teilen $Na_2Cr_2O_7$ u. 40 Teilen H_2SO_4 66° Bé in 2000 Teilen W. 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Darauf wird abfiltriert u. mit h. W. gewaschen. Das so gereinigte 2-Aminoanthrachinon liefert bei der Überführung in Flavanthren um 10—40% höhere Ausbeuten als das Rohprod. Andere Oxydationsmittel, wie HNO_3, Hypochlorite, nascierendes oder freies Chlor in alkal., neutralem oder saurem Medium u. dgl. können

ebenfalls angewendet werden. (**A. P. 1 744 055** vom 19/10. 1925, ausg. 21/1. 1930.) HOPPE.

Henry Dreyfus, England, *Herstellung von basischen Anthrachinonderivaten* durch Umsetzung der Red.-Prodd. von Oxyanthrachinonen mit NH_3 oder Aminen u. Oxydation mittels organ. Nitroverbb. — 20 Teile *Leukochinizarin* werden mit 150 Teilen A. u. 20 Teilen NH_2CH_3-Lsg. 40%ig. 1/2 Stde. u. nach Zusatz von 5 Teilen Nitrobzl. nochmals 1/2 Stde. am Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich sehr reines *1,4-Dimethyldiaminoanthrachinon* ab. In ähnlicher Weise werden erhalten aus Leukochinizarin u. NH_3: *1,4-Diaminoanthrachinon*, aus Leuko-1,4,5-trioxyanthrachinon u. NH_2CH_3: *1,4-Dimethyldiamino-5-oxyanthrachinon*, aus Leuko-1,4,5,8-tetraoxyanthrachinon: *1,4-Dimethyldiamino-5,8-dioxyanthrachinon*, aus Leukodiaminoanthrarufin bzw. -chrysazin: *1,4-Dimethyldiamino-5-oxy-8-aminoanthrachinon* sowie entsprechende Prodd. bei Verwendung von Äthylamin, Aminoäthanol u. aromat. Aminen. (**F. P. 673 484** vom 17/4. 1929, ausg. 15/1. 1930. E. Prior. 30/4. 1928.) HOPPE.

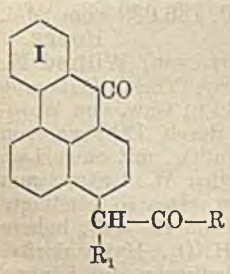
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von 1,4-Diamino-2,3-dichloranthrachinon* durch Einw. von SO_2Cl_2 auf Leuko-1,4-diaminoanthrachinon. — Eine Suspension von 24 Teilen *Leuko-1,4-diaminoanthrachinon* in 200 Teilen trocknem Chlorbzl. wird unterhalb 40° langsam mit 48,5 Teilen SO_2Cl_2 versetzt. Darauf wird die Temp. auf 70° gesteigert u. nach Beendigung der Rk. das *1,4-Diamino-2,3-dichloranthrachinon* abgesaugt. Aus Anilin lange violette Prismen, blauviolette Lsg. in Pyridin beim Erwärmen rotviolett, Lsg. in H_2SO_4 farblos, in Borsäure-H_2SO_4 violett. (**Schwz. P. 136 044** vom 25/3. 1929, ausg. 2/1. 1930.) HOPPE.

National Aniline & Chemical Co., Inc., New York, übert. von: **Justin F. Wait**, New York, *Ausführung chemischer Reaktionen unter Druck*, dad. gek., daß Dampf unter Druck in die Rk.-Mischung eingeleitet u. gegebenenfalls noch von außen erhitzt wird. — Z. B. werden bei der Herst. von *Anthrarufin* oder anderer *Oxyanthrachinone* die Anthrachinonsulfonsäuren mit Kalk u. W. zu einer fl. Paste verrührt. In diese wird in einem geschlossenen Autoklaven Dampf eingeleitet, wobei die Erhitzung auf die endgültige Temp. durch einen Gasbrenner bewirkt wird. (**A. P. 1 746 687** vom 18/12. 1924, ausg. 11/2. 1930.) HOPPE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kränzlein**, **Heinrich Vollmann**, **Emil Hausdörfer**, Frankfurt a. M.-Höchst, **Martin Corell**, Frankfurt a. M.), *Darstellung von 2-Halogenanthrachinon-1-carbonsäuren.* (**D. R. P. 495 335** Kl. 12o vom 10/9. 1927, ausg. 5/4. 1930. **Schwz. P. 136 909** vom 27/8. 1928, ausg. 17/2. 1930. D. Prior. 9/9. 1927. — C. **1929**. II. 2262 [F. P. 659962].) HOPPE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von o-Aminoanthrachinoncarbonsäureestern* durch Behandlung von Anthrachinon-1,2-isoxazolen mit Alkoholen oder Phenolen in Ggw. alkal. Mittel. — 10 Teile *Anthrachinon-1,2-isoxazol* werden mit einer Lsg. von 4 Teilen KCN oder 2 Teilen metall. Na in 100 Teilen CH_3OH auf dem Wasserbade erhitzt. Der *1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäuremethylester* wird abfiltriert u. mit A. u. W. gewaschen. Aus wss. Pyridin oder Eg. rote Nadeln, F. 228°. Der entsprechend erhaltene *Äthylester* bildet aus Bzl. ein glänzend rotes krystallin. Pulver, F. 198°, der *Phenylester* aus Eg. ein rötlich goldglänzendes Pulver, F. 198°. (**E. P. 314 028** vom 20/6. 1929, Auszug veröff. 14/8. 1929, ausg. 14/8. 1929. D. Prior. 21/6. 1928. **Zus. zu E. P. 267 164; C. 1928. II. 1623.**) HOPPE.

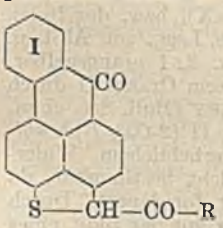
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Arthur Lüttringhaus**, Mannheim, **Heinrich Neresheimer**, Ludwigshafen a. Rh., und **Hans Josef Emmer**, Mannheim), *Darstellung von neuen Kondensationsprodukten der Benzanthronreihe.* Zu dem Ref. nach E. P. 319593; C. **1930**. I. 1703 ist nachzutragen: Die Kondensationsprodd. haben wahrscheinlich die Konst. I. R = Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl. R_1 = H, Alkyl, Aryl usw. An Stelle —CO—R kann auch —C≡N oder CO—NH_2 stehen. In ein Gemisch von 1 Teil *Benzanthron*, 4 Teilen gepulvertem KOH u. 30 Teilen Bzl. läßt man unter Rühren bei ca. 20° 2 Teile *Aceton* eintropfen u. rührt noch 3 Stdn. Nach Ansäuern mit verd. HCl unter Kühlung wird die Bzl.-Schicht zur Krystallisation eingeengt. Es kann auch NaOH oder $NaOC_2H_5$ verwendet, sowie in einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet werden. Das entstandene *2-Acetonylbenzanthron* krystallisiert in derben goldgelben Nadeln vom F. 189—190°, l. in alkoh. Alkalien mit rot-



blauer, in konz. H_2SO_4 mit orangener Farbe u. gelbbrauner Fluorescenz. Das an Stelle von Aceton mit *Di-n-propylketon* erhaltene Kondensationsprod. löst sich in alkoh. Alkali mit blaugrüner Farbe. Analog werden in Pyridinlsg. Kondensationsprodd. erhalten: Aus *Bz-1-Chlorbenzanthron* mit Aceton (Lsg. in alkoh. Alkali karminrot), aus *Benzanthron* mit *Acetophenon* (*2-Phenacylbenzanthron*, aus Bzl. oder Eg. hellgelbe Blättchen, F. 205—206°, mit alkoh. Alkali grünblaue Lsg.), mit *Acetonitril* (aus Bzl. oder Eg. gelbe Nadeln, F. 192—194°, Alkaliverb. in A. gelbrot l.), mit *Cyanessigsäureäthylester* (Alkalisalz mit A. tiefrote Lsg.), mit *Benzylcyanid* (aus Bzl. goldgelbe Blättchen, F. 208—210°, Alkalisalz in A. tiefviolettblaue Lsg.), mit *Phenylacetamid* (Alkalisalz in A. tiefblau l.), mit *Propionitril* (aus Eg. braungelbe Nadeln, F. 150—152°, Alkalisalz mit A. tief orangerote Lsg.) u. mit *Butyronitril* (gelbe Nadeln, F. 139°). (**D. R. P. 499 320** Kl. 12o vom 9/12. 1927, ausg. 6/6. 1930 u. **D. R. P. 501 082** [Zus.-Pat.] Kl. 12o vom 22/2. 1928, ausg. 12/7. 1930.) Hoppe.

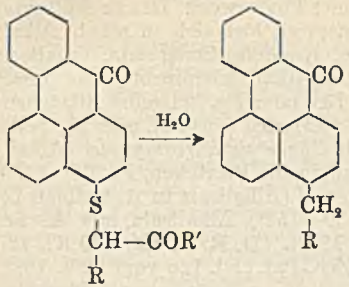
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Arthur Lüttringhaus**, Mannheim, **Heinrich Neresheimer**, Ludwigshafen a. Rh., und **Hans Josef Emmer**, Mannheim), *Darstellung von Benzanthronderivaten* (2-Alkylbenzanthronen), dad. gek., daß man die nach D. R. P. 499320; vorst. Ref. erhältlichen Kondensationsprodd. mit verseifenden Mitteln behandelt. — Durch 2-std. Sieden von *2-Acetonylbenzanthron* mit 20 Teilen 10%ig. NaOH wird *2-Methylbenzanthron*, aus Bzl. F. 198°, erhalten. Die gleiche Verb. entsteht aus *2-Phenacylbenzanthron* mittels 5%ig. alkoh. KOH unter Abspaltung von Benzoesäure. Die Verseifung kann auch mit wss. oder alkoh. Lsgg. von Na_2S, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ u. dgl. erfolgen. Das Kondensationsprod. von *Benzanthron* mit *Dipropylketon* liefert analog unter Abspaltung von Buttersäure *2-Propylbenzanthron*, aus Eg. goldgelbe Nadeln, F. 130—131°. Herst. u. Spaltung der Kondensationsprodd. kann auch in einer Operation durchgeführt werden. (**D. R. P. 501 083** Kl. 12o vom 10/3. 1928, ausg. 24/7. 1930. **E. P. 322 253** vom 7/9. 1928, ausg. 27/12. 1930.) Hoppe.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Arthur Lüttringhaus**, Mannheim, **Heinrich Neresheimer**, Ludwigshafen a. Rh., und **Willy Eichholz**, Mannheim), *Darstellung von Kondensationsprodukten der Benzanthronreihe*, dad. gek., daß man solche Körper, die einen Benzanthronylrest mit freier 2-Stellung enthalten, der in Bz-1-Stellung durch Vermittlung von Schwefel an einen Rest der allgemeinen Formel R-CO-CH_2 (R = Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe) gebunden ist u. noch weitere Substituenten aufweisen kann, mit alkal. Kondensationsmitteln behandelt. Die so erhaltenen Verbb. haben wahrscheinlich die Konst. I (hierzu vgl. auch E. P. 316172; C. **1930**. I. 749). 10 Teile *Bz-1-Benzanthronylacetonylsulfid* (aus Monochloraceton u. Bz-1-Benzanthronylnatriummercaptid) werden mit 5 Teilen gepulvertem KOH u. 50 Teilen Pyridin unter Rühren 6 Stdn. auf 35—40° erwärmt.



Das durch Verdünnen mit W. u. Ansäuern mit HCl abgeschiedene Prod. wird mit wss. Na_2S-Lsg. von etwa gebildetem Bz-1-Benzanthronylmercaptan befreit. Aus Nitrobzl. orangebraune Nadeln, wl. in organ. Lösungsmm., l. in konz. H_2SO_4 mit blaugrüner, in wss. oder alkoh. Alkalien mit rotvioletter Farbe u. intensiver scharlachroter Fluorescenz. Die Rk. kann auch mit alkoh. KOH oder wasserfreiem Na_2S in Pyridinlsg. oder ohne Lösungsm. durchgeführt werden. Analog wird aus *Phenacyl-Bz-1-benzanthronylsulfid* (aus ω-Bromacetophenon u. Bz-1-Benzanthronylnatriummercaptid) ein orangebraunes Keton erhalten, das in konz. H_2SO_4 mit grüner, in alkoh. Alkalien mit kornblumenblauer Farbe l. ist. Ähnliche Eigg. besitzt das entsprechend erhaltene, aus Nitrobzl. in rotbraunen Nadeln krystallisierende Prod. aus *Bz-1-Benzanthronyl-p-chlorphenacylsulfid*. (**D. R. P. 502 042** Kl. 12o vom 9/12. 1927, ausg. 24/7. 1930. **Zus. zu D. R. P. 499320; vorvorst. Ref.**) Hoppe.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von 2-Methylbenzanthronen*, dad. gek., daß Verbb., in denen der Rest-CH_2-CO-R (R = KW-stoffrest) durch ein S-Atom mit der 2-Stellung eines Benzanthronylrestes verbunden ist, mit alkal. Verseifungsmitteln behandelt werden. Die Rk. verläuft nach nebenstehendem Schema. 5 Teile *Acetonyl-2-benzanthronylsulfid* (gelbe Nadeln aus Pyridin, erhältlich durch Einw. von Monochloraceton in wss. alkal. Lsg. auf *2-Mercaptobenzanthron*, das durch Behandeln von 2-Chlorbenzanthron mit alkoh. Na_2S-Lsg. erhalten wird) trägt man bei 100° in eine Schmelze von 10 Teilen KOH u. 2 Teilen W. ein, erhitzt noch



einige Zeit auf 125—130° u. scheidet durch Eingießen in W. das *2-Methylbenzanthron* ab. Die gleiche Verb. entsteht aus *Phenacyl-2-benzanthronylsulfid* (erhältlich aus 2-Mercaptobenzanthron mit Phenacylbromid in alkal. alkoh. Lsg.) durch 4-std. Sieden mit 10%ig. alkoh. KOH. (**E. P. 322745** vom 7/9. 1928, ausg. 9/1. 1930.) Hoppe.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kondensationsprodukte der Benzanthronreihe.* Hierzu vgl. die vorst. Reff. nach D. R. PP. 499320, 501082, 501083 u. E. P. 322745. (**F. P. 36329** vom 6/12. 1928, ausg. 3/5. 1930. D. Priorr. 8/12. 1927. 9/3. 1928. 21/2. 1928 u. 12/3. 1928. **Zus. zu F. P. 664911; C. 1930. I. 134.**) Hoppe.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Zahn** und **Karl Wilke**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung eines Diazooxyanhydrides der Benzanthronreihe*, dad. gek., daß man Bz-2-Halogen-Bz-1-diazoniumsalze des Benzanthrons der Hydrolyse unterwirft. — Man diazotiert *Bz-1-Amino-Bz-2-chlorbenzanthron* (aus Chlorbzl. dunkelrote Nadeln, F. 265°, erhältlich aus *Bz-1-Acetaminobenzanthron* in Nitrobzl. mit SO_2Cl_2 u. Verseifung des entstandenen *1-Acetamino-Bz-2-chlorbenzanthrons* vom F. 295—298°) mit Nitrit oder Nitrose in konz. H_2SO_4, gießt in W., erhitzt bis zum Aufhören der Kupplungsrk. zum Sieden u. saugt das in feinen Nädelchen abgeschiedene *Diazooxyanhydrid* (vgl. Hauptpatent) ab. (**D. R. P. 488683** Kl. 12q vom 26/1. 1926, ausg. 31/12. 1929. **Zus. zu D. R. P. 436525; C. 1927. I. 182.**) Hoppe.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Benzanthron-Bz-1-carbonsäure.* In gleicher Weise wie im Hauptpatent wird aus *Bz-1-Methylbenzanthron Benzanthron-Bz-1-carbonsäure* erhalten. Aus Nitrobzl. gelbe Nädelchen, F. ca. 335°, l. in wss. Sodalsg. mit gelber, in konz. H_2SO_4 mit goldgelber Farbe u. gelber Fluorescenz. (**Schwz. P. 136237** vom 16/9. 1927, ausg. 2/1. 1930. D. Prior. 20/9. 1926. **Zus. zu Schwz. P. 130696; C. 1929. II. 218.**) Hoppe.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Otto Reinmuth und **Neil E. Gordon**, *Die Natur der Wechselwirkung zwischen hydratischen Oxyden und Beizenfarbstoffen.* Gegenüber den Einwänden von Weiser u. Porter (C. **1928**. I. 310) wird die Auffassung von Marker u. Gordon (C. **1925**. I. 1813), daß zwischen Hydroxyd u. Beizenfarbstoff eine chem. Verb. entsteht, aufrechterhalten u. durch neue Verss. an $Al(OH)_3$ u. *Orange II* (NaX), bzw. der freien Säure von Orange II (HX) bestätigt. Beim Zusammenrühren wss. Lsgg. von $AlCl_3$ u. Orange II in der Kälte in Äquivalentverhältnissen 1 : 1, 1 : 2 u. 2 : 1 orangegelber, anscheinend amorpher Nd., Zus. nach Entfernung von okkludiertem Orange II durch Waschen mit W. annähernd AlX_3. — Löslichkeit der nach Sisley (Bull. Soc. chim. France [3]. **25** [1901]. 862) gereinigten freien Säure von Orange II (*2-Oxy-1-phenylazonaphthalin-1⁴-sulfonsäure*) in 10-n. HCl 57,1 g/Liter, in erheblichem Widerspruch mit Sisley; Löslichkeit in dest. W. sehr groß, aber nicht bestimmbar, da die Auflösung bis zur Bldg. einer sirupösen, fadenziehenden Lsg. fortdauert. Durch Auflösung der Säure in w. A., vorsichtigen Zusatz von Ä. bis kurz vor der Bldg. eines bleibenden Nd. u. mehrtägiges Stehenlassen in der verkorkten Flasche wurde die Farbsäure in großen, fast schwarzen Nadeln mit grünlichem Schimmer der Zus. (lufttrocken) $HX \cdot 2H_2O$ erhalten. p_H-Messungen an HX-NaX-Lsgg. ergeben, daß Orange II ein prakt. neutrales Salz, die Farbsäure eine starke Säure ist. — Bei langsamem Einrühren von $AlCl_3$-Lsg. in eine sd. Lsg. von HX (Äquivalentverhältnisse 2Al : 1HX u. 1Al : 1,5HX) derart, daß in der h. Fl. wenig oder gar kein ungel. Nd. bleibt, scheiden sich aus der h. filtrierten Fl. beim Abkühlen alsbald kleine, orangegelbe Nadeln, auch einige Blättchen ab; Zus. annähernd entsprechend AlX_3. — Das früher von Marker u. Gordon untersuchte Präparat war durch Zusatz von $Al(OH)_3$-Gel zu einer Lsg. eines beträchtlichen Überschusses der Farbsäure u. Kochen erhalten; aus der h. filtrierten Lsg. nadelige Krystalle mit äquivalentem Geh. an HX u. Al. Wiederholung des Vers. mit kleinem HX-Überschuß ergab ein Prod. derselben Zus. — Das bei der Abkühlung einer sd. Lsg. von AlX_3 krystallisierende Prod. besteht wahrscheinlich aus einem

Gemisch von Hydraten. Die aus Lsg. abgeschiedenen Hydrate sind an der Luft nicht beständig. Die Krystalle von AlX_3 behalten ebenso wie diejenigen von HX beim Trocknen zur Gewichtskonstanz bei 100—125° ihre Form, jedoch Übergang der Farbe in dunkles, rötliches Braun. Die anhydr. Krystalle sind hygroskop. u. verändern bei W.-Aufnahme ihre Farbe über Rot in Rotorange. Zers. bei 145—155°. Die Krystalle sind in reinem W. u. 95%ig. A., wahrscheinlich wegen teilweiser Hydrolyse, nicht vollständig l., sondern es bleibt ein pulveriger, orangegelber Rückstand; bei Zusatz von etwas HCl, HX oder einer größeren Menge $AlCl_3$ gehen erhebliche Mengen der Krystalle beim Erhitzen ohne Rückstand in Lsg. In A. viel leichter l. als in W. Wird W. oder 95%ig. A. mit einem Überschuß der Krystalle erhitzt u. h. filtriert, so krystallisiert beim Abkühlen wieder AlX_3 aus. Nicht merklich l. in Bzl., Toluol, PAe. Hexan, Aceton, CCl_4, CS_2, trocknem Ä. Feuchter Ä. wird durch krystallines AlX_3 schwach gefärbt, beim Schütteln mit einer relativ großen Menge W. Übergang der Farbe in die wss. Schicht. (Colloid Symposium Monograph 7. 161—77. 1930. Univ. of Maryland u. Baltimore [Maryland], Johns Hopkins Univ.) Krüger.

Fuchs, *Praktisches aus der Kleiderfärberei.* Besprechung der wichtigsten Farbstoffklassen für Wolle u. Baumwolle u. Angabe, wie die verschiedenen Färbungen auf Grund ihrer Eigg. von der Faser abgezogen werden können. (Ztschr. ges. Textilind. **33.** 603 bis 605. 635—37. 17/9. 1930.) Friedemann.

G. Rudolph, *Neuere Farbstoffe für Acetatseide.* (Jentgen's artificial Silk Rev. **2.** 216—17. Juli 1930. — C. **1930.** II. 140.) Krüger.

Evlyn Boyd, *Farbstreifen in Vliessen.* Verschiedene Arten von Farbstreifigkeit sind besprochen u. durch Bilder veranschaulicht. (Journ. Textile Inst. **21.** Transact. 287—92. Juni 1930.) Süvern.

H. Sunder, *Über Färberei mit Hilfe eines Indigoersatzes.* Als Indigoersatz dient mitunter das Blauholz (Campeche). Man färbt meist auf Chrombeize. Um reibechte Färbungen zu erhalten, ist es notwendig, die saure Flotte während des Färbens zu entsäuern. Kreide liefert dabei stumpfe Töne, vorzuziehen ist bas. Kupfercarbonat. Damit der Farbstoff nicht ausfällt, darf die Temp. 55—60° nicht übersteigen. (Chim. et Ind. **23.** Sond.-Nr. 3 bis. 399—400. März 1930.) Friedemann.

H. Andrews, *Die Beziehung zwischen der Viscosität von Druckerschwärze und ihrem Eindringen in Zeitungspapier.* Es gelang noch nicht, die Beziehung zwischen Viscosität u. Eindringen von Druckerschwärze zahlenmäßig zu erfassen. (Pulp Paper Magazine Canada **30.** 268. 4/9. 1930.) Friedemann.

Bark, *Das Geruchsproblem bei den Druckfarben und die amerikanischen Versuche in der Technik.* Der angenehme Geruch einer Drucksache kann als zusätzliches äußeres Werbemittel gelten. Die Druckfarbenindustrie kann ihre Erzeugnisse schwächer oder stärker parfümieren, um den eigentlichen Farbengeruch zu verdecken. Der Arbeitsgang darf durch den Zusatz des Parfüms nicht erschwert werden, dessen Geruch sich dem Eigengeruch der Druckfarbe einfügen muß. (Farbe u. Lack **1930.** 447. 17/9. 1930.) König.

M. Berger, *Verhalten der Fixiertone und Fixiertonfarben in der Wärme.* Aufnahme erheblicher Mengen atmosphär. Feuchtigkeit durch die Tone, wodurch beim Trocknen der damit gefällten Lacke oft Farbtonveränderungen auftreten. Manchmal tritt Erholen durch Feuchtigkeitswiederaufnahme ein. Das Verh. der Fixiertonfarben wird auf starken Säuregeh. der Tone zurückgeführt. Zum Trocknen der Tonfarblacke sind andere Tempp. erforderlich, als sie die Rohtonerden allein vertragen. (Farbe u. Lack **1930.** 458. 24/9. 1930.) König.

A. Vila, *Die industriellen Farben.* Ersatzstoffe des Bleiweißes u. der Antirostfarben. Einige Worte über die Geschichte der Weißfarben. Beschreibung der Verss. u. deren Ergebnisse nach Verarbeitungsdauer, Flächenbedeckung, opake Deckkraft, Wetterbeständigkeit (Abnutzung der Farben u. deren Schätzung, Beobachtungen an Fassadenanstrichen). Verss. mit Antirostfarben. Mit photograph. Abbildungen u. Mikrophotographien. (Recherches et Inventions **11.** 277—91. Sept. 1930.) König.

Joseph W. Ayers, *Venetianischrote. Ihre Herstellung und Anwendung.* Calcinierung des Venetianischrots, Vermahlung. Eigg. der Venetianischrote. (Paint, Oil chem. Rev. **90.** Nr. 10. 10. 4/9. 1930.) König.

Colin G. Fink und **Wm. M. Grosvenor jr.**, *Elektrolytische Gewinnung von Cadmiumgelb.* Da das bisherige Verf. der Darst. von CdS nicht befriedigt, wird ein elektrochem. Verf. ausgearbeitet. Der Schwefel wird in Form von *Pyrrhotin* oder *FeS* zugeführt. Elektrolyt ist eine schwach saure Lsg. eines Alkalisulfides . Cd wird anod.

gel. u. gibt mit den Sulfidionen CdS. Anoden- u. Kathodenraum sind durch ein Alundumdiaphragma getrennt. Die Kathode (Fe) wird bewegt. Als Nebenprod. entsteht fein verteiltes Eisen. (Trans. Amer. electrochem. Soc. **58**. 7 Seiten. Columbia Univ. Sep.) Kutzelnigg.

Otto Thaller, *Nuanceanstände bei Nitrofarben, ihre Ursachen und ihre Vermeidung.* Eigentliche Ursache der Nuancenunterschiede. Stumpf u. matt trocknende Trockenfarben in Nitrolacken. Mit Mineralöl geschönte Trockenfarben. Beschaffenheit des Untergrundes. Technik des Nuancierens. Nuancieren mit genau festgelegten Gewichtsangaben. Verrühren u. Durchmischen der Nitrolackfarben. Verwendung der Emballagen. (Farben-Ztg. **35**. 2521—23. 13. Sept. 1930.) König.

—, *Neue Farbstoffe, chemische Präparate und Musterkarten.* Die „*Roxalit*"-Kunstseidenölschlichte der Deutschen Ölimport-Gesellschaft Mainzer u. Co., Mannheim-Neckarau in 3 verschiedenen Marken für Viscose-, Kupfer- u. Acetatseide wird nach Bedarf mit einem Fettlöser gel., das getränkte Garn wird leicht abgeschleudert u. bei mäßiger Temp. getrocknet. Zusatz von „*Flettnerol*" erleichtert das Auswaschen. — Die Schattierfarbe „*Teupal*" der Chem. Fabrik Freital, Johs. Teupser, Freital/Sa. dient für Sonnenlichtfilter auf glasüberdachten Arbeitssälen. — Das Schnellbefestigungsmaterial „*Roccarit*" der Firma Bayrische Metallgießerei u. Maschinenbau Albin Baumgartner, München, soll anderen Stoffen, z. B. Zement vorzuziehen sein. — *Drucköl H* von Dr. Herzberg u. Co., Elberfeld, erleichtert das maschinelle Drucken u. emulgiert sich in der Farbe. — Eine neue Preisliste der Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, weist auch Präparate für Färbereien u. Druckereien auf. — Die Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel brachte im *Direktviolett BL* u. *2 RL* 2 neue Farbstoffe für Baumwolle von besserer Lichtechtheit als die gewöhnlichen Direktfarben. *Neolanrosa BA* derselben Firma ist besser l. als die ältere B-Marke. Besonders für das Färben streifiger Viscoseseide geeignet sind die *Riganfarbstoffe pat.* derselben Firma. — Ein neuer Indanthrenfarbstoff der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. ist *Indanthrendruckrot 3 B Teig*, ein neuer einheitlicher Wollküpenfarbstoff *Helindonkhaki CR. Säurechromblau BG* der Firma ist ein neuer einheitlicher Nachchromierungsfarbstoff von vorzüglichen Echtheitseigg., besonders für Marine- u. Dunkelblautöne auf Herrenstückware. Unter der Bezeichnung „Anwendungsgebiete von Naphthol AS" brachte dieselbe Firma eine nach Anwendungsgebieten geordnete Übersicht der in der Färberei gebräuchlichsten Kombinationen. Musterkarten der Firma zeigen Färbungen auf Strümpfen aus Wolle u. Viscoseseide u. ihre besten Chromentwicklungsfarbstoffe. *Cellapdret* der Gesellschaft ist ein Appreturmittel besonders zum Wasserdichtmachen, das einen vollen, nicht brettigen Griff gibt. Eine Musterkarte veranschaulicht die Herst. stückfarbig gemusterter Woll- u. Halbwollstoffe mittels *Wollreserve CB.* (Melliands Textilber. **11**. 641—42. Aug. 1930.) Süvern.

D. Davidson, *Die Azopigmente Litholrot, Orthorot und Alphamarron.* Die Herst.-Verff. der Farbstoffe Litholrot, o-Anisidinrot u. α-Naphthylaminrot werden beschrieben. (Paint, Oil chem. Rev. **90**. Nr. 10. 14—24. 4/9. 1930.) König.

Hans Hadert, *Tonerdehydrat und Blanc fixe bei der Farblackherstellung.* Ausfällen der Substrate mit den Farbstoffen. Vorschriften zur Herst. von Farblacken auf Tonerdehydrat u. Schwerspat. (Farben-Chemiker **1930**. Nr. 1. 30—31. Okt. Berlin.) Kö.

Paul Jaeger, *Vom richtigen Farbaufbau bei Ölfarbanstrichen.* Ölgeh. dem Vol. nach. Schrumpfungsprozeß. Halbölfreie Technik mit dünner Celluloselackschicht zwischen 2 Ölfarbschichten (Kronengrund). Mit schemat. Abbildungen u. Photogramm. (Farben-Chemiker **1930**. Nr. 1. 25—26. Okt. Stuttgart.) König.

R. Schwarz, *Sind Substrate und Streckmittel ein notwendiger Bestandteil der Mal- und Anstrichfarben?* Eine notwendige Richtigstellung. Die Frage wird für Substrate bejaht, bei Streckungsmitteln ist trockene oder nasse Vermahlung wichtig. Gegen die Verarbeitung reiner, unversetzter Farben sprechen verschiedene Gründe. Glycerinanfeuchtung, Fetten oder Ölen der Farben. Schwierigkeiten bei Selbstherst. gestreckter Farben. (Farbe u. Lack **1930**. 446. 17/9. 1930.) König.

A. W. C. Harrison, *Eigenschaften der Grundierungsmittel.* I. Die Anforderungen der Verbraucher u. England. Billige Anstrichfarben, besonders für Exportwaren. Verdünnung. Ansprüche an die Grundierungen (Anhaften, Widerstandsfähigkeit, Flächenwerte, Deckkraft, Dehnbarkeit). Zu grundierende Materialien. Schleifpasten (Spachtelkitte). II. Trockenbestandteile für Grundierungen. Flüssige Bestandteile der Grundierungen. In der Nachschrift wird hervorgehoben, daß es nicht immer nötig ist, mit

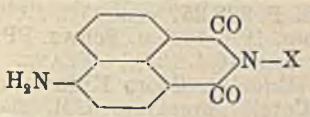
Ölfarben zu grundieren; die erwähnten neueren Mittel werden den gleichen Anforderungen gerecht. (Farbe u. Lack **1930**. 430—31. 444. 17/9. 1930. London.) König.

Hans Wolff, *Über wasserfeste Anstriche.* Faktoren zur Beurteilung der Wasserfestigkeit von Anstrichen. Prüfung auf Wasserfestigkeit. Mit Tabellen u. Photogrammen. (Farben-Chemiker **1930**. Nr. 1. 20—22. Okt. Berlin.) König.

Alois Dengler, Deutschland, *Verfahren zum Aufbringen farbiger Muster auf Gewebe.* Man bringt auf Papier oder andere geeignete Stoffe Mischungen von chem. Stoffen auf, die beim Bügeln mit einem h. Eisen Farbstoffe auf Geweben erzeugen, bei gewöhnlicher oder etwas erhöhter Temp. aber nicht miteinander reagieren. Die Mischungen müssen außer den betreffenden Farbstoffen noch enthalten: 1. Beizen, wie Natriumbisulfat, Kalkmilch oder andere saure oder bas. Körper oder Salze; 2. Oxydationsmittel, wie Kaliumperchlorat; 3. Verdickungsmittel, wie Harzseifen, Seifen, Leim, Colloresin, allein oder in Mischung miteinander. Beispiel: Man löst 5 Teile Indigodirektblau u. 9 Teile Natriumphosphat in der Wärme in 100 Teilen W. u. fügt 25 Teile Harzseife hinzu. Man löst dann 12 Teile Kaliumperchlorat u. 5 Teile Colloresin in k. W. u. fügt diese Lsg. der ersten Lsg. zu. Die Lsg. wird mustergemäß mittels Preßluft auf Papier aufgespritzt. Die so gemusterten Papiere sind haltbar, eine Bldg. des Farbstoffs tritt bei gewöhnlicher Temp. nicht ein. Zur Übertragung der Muster auf Gewebe wird das Gewebe mit dem aufgelegten Papier bei Ggw. von Feuchtigkeit durch h. Walzen geleitet, wodurch licht- u. waschechte Muster auf dem Gewebe erhalten werden. Zur Erzielung der nötigen Feuchtigkeit kann mit dem zu bedruckenden Stoff eine feuchte Zeugbahn mit durch die h. Walzen geleitet werden. (**F. P. 684 302** vom 3/11. 1929, ausg. 24/6. 1930. D. Priorr. 3/11. 1928 u. 24/9. 1929.) Schmedes.

Camille Baillod, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung gefärbter Kunstseidefäden.* Unl. Farbstoffe werden mit der Lsg. eines spinnbaren Stoffes so lange in geeigneten Vorr. (Kolloidmühlen) verrieben, bis der Durchmesser der Farbstoffteilchen kleiner ist als der des fertigen Fadens. Die nicht genügend zerkleinerten Farbstoffteilchen können durch Zentrifugieren, Elektroosmose oder Absitzenlassen entfernt werden. Viscose-Kupfer-Celluloseester- u. Celluloseätherseide kann auf diese Weise gefärbt werden. (**F. P. 684 015** vom 28/10. 1929, ausg. 20/6. 1930. D. Prior. 3/11. 1928.) Schmedes.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Färben von Celluloseestern oder -äthern oder ihren Umwandlungsprodukten.* Man färbt mit unsulfonierten Verbb. der nebenstehenden Formel, worin X einen hydroaromat. Rest bedeutet. Diese Verbb. sind erhältlich durch Einw. des Anhydrids der 4-Amino-1,8-naphthalsäure auf hydroaromat. Amine. *4-Amino-1,8-naphthalsäure-cyclohexylimid* erzeugt klare grüngelbe Töne. (**E. P. 328 308** vom 25/1. 1929, ausg. 22/5. 1930.) Schmedes.



Scottish Dyes Ltd., England, *Färben und Drucken von Acetatseide mit Estersalzen von Küpenfarbstoffen.* Man färbt u. druckt die Acetatseide nach den für das Färben bzw. Drucken von Baumwolle, Wolle oder Seide mit diesen Farbstoffen üblichen Verf. Enthält die Acetatseide Appreturmittel, so sind diese vorher zu entfernen. Beispiel: Man löst für 10 Teile Acetatseide 1 Teil Farbstoff (Soledon Gelbgrün) in 400 Teilen W., bringt dann die Seide in das auf 50° erhitzte Färbebad, färbt 15 Minuten, setzt so viel Salz hinzu, wie das Gewicht der Seide beträgt u. färbt noch 1 Stde., preßt dann ab u. entwickelt durch Eintauchen in eine 10%ig. HCl-Lsg Dann wird gespült, geseift u. getrocknet. (**F. P. 685 351** vom 21/11. 1929, ausg. 9/7. 1930. E. Prior. 27/11. 1928.) Schmedes.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Eckert**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von sauren Wollfarbstoffen.* (**D. R. P. 502 570** Kl. 22 e vom 13/4. 1928, ausg. 23/7. 1930. **Zus. zu D. R. P. 494 446; C. 1930. I. 3614.** — C. **1929**. II. 1226 [E. P. 309 552].) Franz.

Richard Kuhn und **Alfred Winterstein**, Zürich, Schweiz, *Herstellung von Polymethinfarbstoffen.* Man kondensiert eine Methylenbase eines cycl. Ammoniumsalzes oder ein Salz einer solchen cycl. Ammoniumbase mit einer organ. Säure, welche eine reaktionsfähige Methylgruppe in α- oder γ-Stellung enthält, mittels Ameisensäure oder ihren Salzen. Man versetzt eine Lsg. des Methyljodids des β-Naphthochinaldins in Aceton mit NaOH, extrahiert die abgeschiedene Base mit Ä., verdampft u. trocknet unter Ausschluß von Luft. Die erhaltene Base kondensiert man in Ggw. von Essig-

säureanhydrid mit Ameisensäure. Es entsteht *1,1'-Dimethyl-streptomonovinylen-2,2'-β,β'-naphthochinoncyaninacetat*, grüne Krystalle, die Lsg. in A. ist blau (λ = 632 mμ). Aus dem Filtrat fällt man den Rest durch Zusatz von Natriumperchlorat. Der isomere Farbstoff aus dem Methyljodid des *α-Naphthochinaldins* hat in alkoh. Lsg. λ = 632 mμ, der aus dem Methyljodid des *8-Chlorchinaldins* λ = 613,5 mμ, der aus dem *4-Carbonsäuremethylester* des *Methyljodids* des *Chinaldins* λ = 660 mμ. In ähnlicher Weise erhält man den Farbstoff aus *8-Methyl-*, *8-Methoxy-* u. *8-Äthoxychinaldin*. Das *Methyljodid* des *8-Äthoxychinaldins* erhält man aus o-Äthoxyanilin nach DOEBNER u. MILLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2465) u. Umwandeln des erhaltenen 8-Äthoxychinaldins in das Cycloammoniumsalz durch Erhitzen mit Methyljodid. *1,2,3,3-Tetramethylindoleniniumtrichloracetat*, farblose Krystalle, erhältlich aus *1,2,3,3-Tetramethylindolen* u. Trichloressigsäure in A., gibt in Essigsäureanhydrid nach Zusatz von Ameisensäure u. darauffolgendem Erwärmen eine tiefrote Lsg., aus der durch Zusatz von W. u. Alkalien die Farbbase gefällt wird. Durch 20%ig. HCl wird die Base in das krystallin. *Chlorid* des *1,1',3,3,3',3'-Hexamethylstreptomonovinylen-2,2'-indocyanin* übergeführt. In eine Mischung von Essigsäureanhydrid u. Ameisensäure trägt man unter Rühren eine Lsg. von *1-Methyl-2-methylenbenzthiazolin* u. erwärmt; nach dem Zerstören des überschüssigen Essigsäureanhydrids durch W. fällt man durch Zusatz von NaCl das *Chlorid* des *1,1'-Dimethylstreptomonovinylen-2,2'-thiocyanin*. Das *Methyljodid* des *2,3,3-Trimethylindolenin* liefert in Essigsäureanhydrid mit Ameisensäure nach dem Abscheiden mit W. u. Alkalien eine Base, die dann in das *Hydrochlorid* der *1,1',3,3,3',3'-Hexamethylstreptomonovinylen-2,2'-indocyanin*. In ähnlicher Weise erhält man die Methylenbase des Pinacyanols (1,1'-Dimethylstreptomonovinyl-2,2'-chinocyaninchlorid) aus dem Methyljodid des Chinaldins u. Ameisensäure. Aus der *Methylenbase* des *Methyljodids des 9-Methylacridins* erhält man einen grünen Farbstoff. Aus *1,3,3,7-Tetramethyl-2-methylenindolin*, Kp.$_{12}$ 155° u. *1,3,3,4,7-Pentamethyl-2-methylenindolin*, Kp.$_{12}$ 160°, erhältlich aus o-Toluidin bzw. p-Xylidin nach LIEBIGS Ann. **236**. 126, 242, 353 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 612 bis 614, erhält man *1,1',3,3,3',3',7,7'-Okta-* bzw. *1,1',3,3,3',3',4,4',7,7'-Dekamethylstreptomonovinylen-2,2'-indocyaninchlorid*, messingglänzende Krystalle, die Farbstoffe färben tannierte Baumwolle blaurot, die Färbungen sind blaustichiger als die der 1,1',3,3,3',3'-Hexamethylverb. Das *Chlorid* des *1,1',3,3,3',3'-Hexamethylstreptomonovinylen-2,2'-indocyanin* erhält man durch Einw. von Ameisensäure auf eine Mischung des Methyljodids der 2,3,3-Trimethylindolenin u. der entsprechenden Methylenbase, vorteilhaft verwandelt man das Methyljodid erst in das Chlorid. (**E. P. 328 357** vom 13/2. 1929, ausg. 22/5. 1930. **Schwz. P. 136 391** vom 8/2. 1928, ausg. 16/1. 1930 u. **Schwz. PP. 137 958, 137 959, 137 960** [Zus.-Patt.] vom 8/2. 1928, ausg. 16/4. 1930.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kränzlein**, **Heinrich Greune**, Frankfurt a. M.-Höchst, **Martin Corell**, Frankfurt a. M. und **Heinrich Vollmann**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von Farbstoffen*. (**D. R. P. 503 404** Kl. 22 b vom 24/3. 1928, ausg. 30/7. 1930. — C. **1929**. II. 663 [E. P. 308 651].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Arthur Lüttringhaus** und **Filip Kačer**, Mannheim), *Darstellung von Ketonen der Anthrachinonreihe*. (**D. R. P. 499 588** Kl. 12o vom 16/7. 1926, ausg. 10/6. 1930. — C. **1930**. II. 806 [A. P. 1730081].) HOPPE.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Herstellung von Farbstoffen der Anthrachinonreihe*. (**D. R. P. 501 232** Kl. 22 b vom 14/4. 1929, ausg. 9/7. 1930. E. Prior. 19/4. 1928. — C. **1929**. II. 2511 [E. P. 315 905].) FRANZ.

British Dyestuffs Corp. Ltd., übert. von: **Arnold Shepherdson** und **William Wyndham Tatum**, Manchester, England, *Herstellung von sauren Anthrachinonfarbstoffen*. (**A. P. 1 761 369** vom 9/2. 1927, ausg. 3/6. 1930. E. Prior. 19/8. 1926. — C. **1927**. II. 2577 [E. P. 275421].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Dibenzanthron- und Isodibenzanthronfarbstoffen*. Man kondensiert negativ substituierte Dibenzanthrone oder Isodibenzanthrone mit verküpbaren stickstoffhaltigen Verbb., die am Stickstoff wenigstens ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom enthalten. Die Kondensation wird vorteilhaft in Ggw. von hochsd. Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, Katalysatoren u. säurebindenden Mitteln vorgenommen. *Monobromdibenzanthron*, erhältlich durch Einw. von wasserfreier HNO_3 auf Dibenzanthron in Nitrobenzol bei 10°, Red. der Nitroverb., Diazotieren u. Ersatz der Diazogruppe durch Br, liefert bei der

Kondensation mit *Monoaminoanthanthron*, erhältlich nach E. P. 323750, Beispiel 5, einen Baumwolle aus der Küpe rötlichblau färbenden Farbstoff, die Färbungen werden beim Anfeuchten mit W. nicht röter. Der Farbstoff aus *Monobromisodibenzanthron* u. *Monoaminoanthanthron* färbt Baumwolle violett. Mit *Monoaminopyranthron*, erhältlich nach E. P. 23361/1912, liefert mit *Monobromisodibenzanthron* Baumwolle dunkelblau färbende Küpenfarbstoffe. *Dibromdibenzanthron*, erhältlich durch Bromieren von reinem Dibenzanthron in Chlorsulfonsäure in Ggw. von Sb, gibt mit *Monoaminoanthanthron* einen bromfreien Farbstoff, der Baumwolle dunkelblau färbt. Einen ähnlichen Küpenfarbstoff erhält man aus *Dibromisodibenzanthron* u. *Monoaminoanthanthron*. Der Farbstoff aus *Tetrabrommonochlorisodibenzanthron*, erhältlich durch Einw. von Br auf reines Isodibenzanthron in Chlorsulfonsäure bei 65—70° unter Verwendung von Jod als Katalysator, u. *Monoaminoanthanthron* färbt Baumwolle dunkelblau. Ähnliche Farbstoffe erhält man aus höher halogenierten Halogenisodibenzanthronen u. Aminoanthanthronen. Einen blauschwarz färbenden Küpenfarbstoff erhält man aus *Tetrabromdibenzanthron* u. 2 Moll. *Aminoanthanthron*. *Dibromisodibenzanthron*, erhältlich durch Einw. von Br auf Isodibenzanthron in Oleum, gibt mit *4-Amino-1,1'-dianthrimidcarbazol*, erhältlich aus 4-Benzoylamino-1,1'-dianthrimidcarbazol durch Verseifen mit H_2SO_4 einen violett färbenden Farbstoff. Einen ähnlichen Küpenfarbstoff erhält man aus *6,6'-Dichlorisodibenzanthron* u. *2 Moll. 4-Amino-5-methoxy-1,1'-dianthrimidcarbazol*. Durch Kondensation von *Dibromdibenzanthron* mit *4-Aminoanthrachinon-2,1-benzacridon* erhält man einen grünstichigblau färbenden Küpenfarbstoff. Man kann ferner die Aminoderivv. von ms-Benzdianthron, allo-ms-Naphthodianthron, Benzanthronpyrazolanthron usw. verwenden. (**E. P. 328 334** vom 27/11. 1928, ausg. 22/5. 1930. **Zus. zu E. P. 307328; C. 1929. I. 3475.**) FRANZ.

General Aniline Works, Inc., New York, V. St. A., übert. von: **Georg Kalischer** und **Heinz Scheyer**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Kondensationsprodukten der Benzanthronreihe*. (**A. P. 1 755 879** vom 9/7. 1927, ausg. 22/4. 1930. D. Prior. 4/9. 1926. — C. **1929.** II. 3071 [E. P. 300331 usw.].) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von blau und wasserecht färbenden Chlorderivaten des Dibenzanthrons*. (**D. R. P. 501 019** Kl. 22 b vom 17/7. 1928, ausg. 27/6. 1930. Schwz. Priorr. 21/7. 1927 u. 4/7. 1928. — C. **1928.** II. 2513 [E. P. 294 486].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Küpenfarbstoffe der Anthrachinonacridonreihe*. Man führt ein oder mehrere Halogenatome in den Benzolring eines 4-Amino-3-halogenanthrachinon-1,2-acridons durch Halogenieren in der üblichen Weise oder durch Kondensieren von 1-Amino-2,4-dihalogenanthrachinon mit Halogenanthranilsäure u. darauffolgende Ringschließung ein. — Man erhitzt *1-Amino-2,4-dibromanthrachinon* mit dem K-Salz der *2-Amino-3,5-dichlorbenzoesäure* in Cyclohexanol in Ggw. von $CuCl_2$, nach Beendigung der Kondensation verdünnt man mit A., filtriert das ausgeschiedene Prod. u. zerlegt das Salz durch Erhitzen mit verd. HCl. Die getrocknete *Halogenanthrachinonylanthranilsäure* gibt beim Erwärmen mit H_2SO_4 einen Farbstoff, der Baumwolle aus der Küpe in kräftigen blaustichiggrünen Tönen färbt. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus *1-Amino-2,4-dichloranthrachinon*. In eine Suspension von *4-Amino-3-bromanthrachinon-1,2-acridon* in Nitrobenzol u. Jod leitet man Cl_2-Strom, nach einiger Zeit scheidet sich der Farbstoff in feinen blauen Nadeln aus, er färbt Baumwolle in kräftigen klaren, blaugrünen Tönen an. (**E. P. 327 967** vom 12/1. 1929, ausg. 15/5. 1930.) FRANZ.

British Dyestuffs Corp. Ltd., Blackley, Manchester, England, *Herstellung von chlorhaltigen Küpenfarbstoffen der Anthrachinonacridonreihe*. (**D. R. P. 503 216** Kl. 22 b vom 8/5. 1928, ausg. 29/7. 1930. E. Prior. 26/5. 1927. — C. **1929.** I. 306 [E. P. 295 770].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Derivate des Di-o-benzoylen-1,10,6,5-pyrens*. (**F. P. 677 549** vom 28/6. 1929, ausg. 11/3. 1930. D. Prior. 28/7. 1928. — C. **1930.** II. 314 [E. P. 325 250].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Maximilian Paul Schmidt** und **Otto Limpach**, Biebrich a. Rh.), *Darstellung von Küpenfarbstoffen*. (**D. R. P. 501 626** Kl. 22e vom 22/7. 1928, ausg. 14/7. 1930. — C. **1930.** I. 294 [E. P. 316099].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hugo Wolff**, **Max A. Kunz**, Mannheim, und **Karl Köberle**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung*

von Küpenfarbstoffen. (**D. R. P. 501 625** Kl. 22b vom 22/12. 1927, ausg. 3/7. 1930. Zus. zu D. R. P. 489 957; C. 1930. I. 2318. — C. **1929**. II. 496; [E. P. 306874].) FRANZ.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: **Georg Kalischer**, Frankfurt a. M., **Heinrich Salkowski**, Mainkur b. Frankfurt a. M., und **Fritz Frister**, Fechenheim b. Frankfurt a. M., *Herstellung von schwefelhaltigen Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe.* **A. P. 1 758 365** vom 15/9. 1927, ausg. 13/5. 1930. D. Prior. 1/10. 1926. — C. **1929**. II. 2381 [D. R. P. 480377].) FRANZ.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: **Erwin Kramer**, Köln-Deutz, **Bernhard Bollweg**, Leverkusen a. Rh., und **Ludwig Zeh**, Wiesdorf a. Rh., *Herstellung von Schwefelfarbstoffen.* (**A. P. 1 759 264** vom 21/6. 1928, ausg. 20/5. 1930. D. Prior. 31/8. 1927. — C. **1929**. II. 2514 [F. P. 656897].) FRANZ.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **Frank William Linch**, **Ernest Harry Rodd**, Blackley b. Manchester und **Hugh Kilpatrick Frew**, Derby, *Herstellung von lichtechten Lacken aus Triphenylmethanfarbstoffen.* Man läßt auf die Leukoverb. eines Triphenylmethanfarbstoffes eine anorgan. komplexe Säure in Ggw. eines Oxydationsmittels mit oder ohne Zusatz eines Dispersionsmittels einwirken. Die erhaltenen Lacke sind lichtecht. Man gibt eine Lsg. von $KMnO_4$ zu einer neutralen Lsg. des Na-Salzes der Phosphorwolframmolybdänsäure u. läßt unter Rühren eine Lsg. der Leukoverb. des Malachitgrüns (Colour Index No. 657) in überschüssiger HCl zulaufen. Man gibt eine Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ zu einer Lsg. des Na-Salzes der Phosphorwolframmolybdänsäure, erwärmt auf 95° u. läßt eine Lsg. der Leukoverb. von Acronal Brillant Blau (Colour Index Nr. 664) in überschüssiger HCl zulaufen. In ähnlicher Weise stellt man die Lacke aus Brillant Grün Y (Colour Index Nr. 662) Lissamin Grün SF (Colour Index Nr. 670), Methylviolett 10 B (Colour Index Nr. 681) usw. her. (**E. P. 330 229** vom 31/1. 1929, ausg. 3/7. 1930.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung kolloidaler Lösungen und Pasten aus festen Stoffen, insbesondere aus Farbpigmenten und organischen Farbstoffen,* darin bestehend, daß die Stoffe zweckmäßig unter Anwendung einer Kolloidmühle in einer Lsg. von Polymerisationsprodd. des Butadiens in einem organ. Lösungsm. fein verteilt werden, gegebenenfalls unter Zusatz von Kautschuk oder dessen Umwandlungsprodd. An Stelle der Polymerisationsprodd. des Butadiens können dessen Derivv. oder die Polymerisationsprodd. in Mischung mit Polymerisationsprodd. anderer Olefine verwendet werden. (**E. P. 332 557** vom 22/4. 1929, ausg. 21/8. 1930.) RICHTER.

Paul Jaeger, Stuttgart, *Grundieranstrichmittel* zum beschleunigten Trocknen von Ölfarben u. Emaillen, bestehend aus einer Nitrocelluloselsg., der ein Trockenmittel u. ein Harz als Füllmittel zugesetzt worden ist. Nach dem Verdunsten des Lösungsm. hinterbleibt das Trockenmittel in feiner Verteilung u. in hochakt. Form gemischt mit dem Füllmittel. (**A. P. 1 772 897** vom 29/6. 1926, ausg. 12/8. 1930. D. Prior. 23/3. 1926.) M. F. MÜLLER.

Louis Blumer, Chemische Fabrik, Zwickau, Sa., *Grundiermittel.* Verwendung von *Dammarwachsen* mit oder ohne Zusatzstoffen zur Herst. von Grundiermitteln. — Unter Dammarwachs ist der im wesentlichen das *Beta-Dammaro-Resen* darstellende Bestandteil des natürlichen Dammarharzes zu verstehen, den man erhält, wenn man das Harz in Spiritus zu lösen sucht. (**D. R. P. 504 018** Kl. 22h vom 28/6. 1929, ausg. 30/7. 1930.) THIEL.

Joseph Stephan Wilfrid van den Bergh, Frankreich, *Anstrichmittel* für Mauern, Wände, Decken, Möbel etc., bestehend aus 70% span. Weiß, 20% Leinöl, 2% Klauenöl, 5% Standöl u. 3% Farbstoff. (**F. P. 684 870** vom 14/11. 1929, ausg. 2/7. 1930.) M. F. MÜLLER.

Georges Herbiet und **Georges Audibert**, Frankreich, *Herstellung einer Deck- und Isolierfarbe,* bestehend aus 10—15 Teilen Paraffin, 15—20 Teilen Harz, 8—15 Teilen Füllstoff u. 2—5 Teilen Leinöl. An Hand mehrerer Abbildungen sind einige Instrumente für das Auftragen der Farbe beschrieben. (**F. P. 684 948** vom 19/2. 1929, ausg. 2/7. 1930.) M. F. MÜLLER.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

A. F. Suter, *Geschichte des Schellacks.* (Paint, Oil chem. Rev. **90**. Nr. 10. 16—19. 4/9. 1930. — C. **1930**. I. 3249.) KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Arthur Voß**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung hochmolekularer Verbindungen*, dad. gek., daß man *Polyvinylester* niedrigmolekularer aliphat. Säuren mit hochmolekularen Säuren oder deren Estern umsetzt. — 75 Teile *Kolophonium* werden mit 18 Teilen *polymerisierten Vinylessigsäureesters* im Vakuum langsam erhitzt. Zunächst dest. eine klare Fl. über, bei 200° ist die Dest. lebhafter u. bei 250° ist die Umsetzung so gut wie beendet. Es hinterbleibt ein helles, klares Harz, das in Alkalien u. A. nicht l. ist, aber sich in Bzl. u. Leinöl löst. Es dient zur Herst. von beständigen Öllacken. — In gleicher Weise werden gleiche Mengen Leinöl, Kolophonium u. Polyvinylacetat behandelt —, oder *Abietinsäure* u. polymerisiertes *Vinylpropionat* — oder Manilakopal u. polymerisiertes *Vinyl-n-butyrat* —, oder Ricinusölfettsäure u. Polyvinylacetat —, oder Naphthensäuren, Polyvinylacetat u. Tetrahydronaphthalin. (**D. R. P. 506 148** Kl. 12o vom 18/1. 1927, ausg. 29/8. 1930.) M. F. Müller.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Harnstoff-Formaldehydkondensationsprodukten* unter Verwendung eines organ. Lösungsm., das nach beendeter Kondensation mit W.-Dampf abdest. wird, evtl. unter Anwendung von Vakuum oder überhitztem Dampf. — 2000 Teile einer 43%ig. Lsg. eines Kondensationsprod. aus Dimethylolharnstoff in Isobutylalkohol werden bei 100° mit W.-Dampf dest. Nach etwa 1 Stde. bleibt ein wss. Gel übrig, das beim Stehen den größeren Teil W. abspaltet. Die feste M. wird abgepreßt u. bei 50—60° getrocknet. Das dabei erhaltene Pulver wird in A. gel. u. auf Nitrocellulose- u. (oder) Öllacke verarbeitet. In der Patentschrift sind noch weitere Beispiele beschrieben. (**E. P. 332 634** vom 19/4. 1929, ausg. 21/8. 1930.) M. F. Müller.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Aliphatische Äther*. Man erhitzt aliphat. Alkohole, die wenigstens 2 C-Atome im Molekül enthalten, unter Druck in Ggw. dehydrierend wirkender Katalysatoren auf eine Temp. unter 400° u. vorzugsweise auf eine Temp. unter 300°. Als Katalysatoren werden verwendet Al_2O_3, ThO_2. Verwendungszweck: Herst. von *Lacken*. (**E. P. 332 756** vom 1/8. 1929, ausg. 21/8. 1930.) Engeroff.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Lacken*. Man emulsioniert mit W. Lsgg. solcher Lackkörper, die in W. unl. oder nur wl. sind, gegebenenfalls unter Zugabe von Emulgierungsmitteln. Man bedient sich zu diesem Zweck geeigneter Emulgierungsvorr. (Kolloidmühlen). (**F. P. 685 364** vom 22/11. 1929, ausg. 9/7. 1930. D. Prior. 1/12. 1928.) Engeroff.

Louis Blumer, Zwickau, Sa., *Verfahren zur Herstellung hochwertiger Öllacke*, 1. dad. gek., daß als Harzkomponente das aus *Dammar* erhältliche Beta-Resen allein oder im Gemisch mit anderen natürlichen oder künstlichen Harzen Verwendung findet. — 2. dad. gek., daß die Vereinigung des Harzes oder der Harzgemische mit dem fetten Öl durch Erhitzen auf höhere Temp. bis zum klaren Auftrocknen einer Probe erfolgt. — 3. dad. gek., daß die Vereinigung des Harzes oder der Harzgemische mit dem fetten Öl bei Ggw. von Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln durch Erhitzen bis zum klaren Auftrocknen einer Probe erfolgt. — 4. dad. gek., daß die Menge des zugesetzten Sikkativs gegenüber der üblichen Arbeitsweise weitgehend herabgesetzt, bzw. das Sikkativ ganz weggelassen wird. — 5. dad. gek., daß in üblicher Weise Pigmente, Farbstoffe, Antioxygene, Verdünnungsmittel üblicher Art u. a. m. zugesetzt werden. (**D. R. P. 503 408** Kl. 22h vom 27/11. 1927, ausg. 29/7. 1930.) Thiel.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Celluloseesterlacke*, gek. durch den Zusatz von Ketonen mit mindestens einer aliphat. verzweigten Kette, z. B. *Isobutyläthylketon*, *Isopropyläthylketon* oder deren Homologen oder den neutralen Anteilen der Mischung von Ketonen, die man bei der Einw. von CO auf Benzin-KW-stoffe gemäß E. P. 310 438 (C. **1929**. II. 1214) erhält. Trocknende Öle, natürliche oder künstliche Harze, Bitumina u. Lösungsmm., wie Bzl.-KW-stoffe u. Alkohole können zugesetzt werden. — Z. B. besteht ein Lack aus 50 Teilen *Pyroxylin*, 50 Teilen A., 500 Teilen Ketongemisch (s. o.) vom Kp. 110—150° u. 400 Teilen Bzl. (**E. P. 330 735** vom 17/5. 1929, ausg. 10/7. 1930.) Sarre.

W. Baur, Köln-Braunsfeld, *Lacküberzüge auf Metall*. Man überzieht die Metallflächen mit einer lackähnlichen Fl., in der Metall in Pulverform suspendiert ist u. härtet den Überzug durch Brennen. Beispiel: Ricinusöl, dem man 10% ZnO zugefügt hat, wird auf 300° erhitzt. Das so erhaltene Ricinusölwachs wird mit einem Kopalglycerinleinöllack vermischt. Einem derartigen Gemisch werden 20% Metallpulver

einverleibt. Das Verf. eignet sich insbesondere zum Überziehen von Fe mit Al. (**E. P. 331 550** vom 3/4. 1929, Auszug veröff. 27/8. 1930.) Engeroff.

Camille Dreyfus, V. St. A., *Mittel zur Herstellung von Überzügen, Häuten und Filmen.* Man stellt *Lacke* oder *Firnisse* aus Celluloseäthern, wie *Methyl-, Äthyl-, Benzylcellulose* von schwacher Viscosität, z. B. 0,1—5 (mittels Viscosimeter festgestellt) her. Um die Geschmeidigkeit der Lacke u. dgl. zu erhöhen, können weich- und plastischmachende Stoffe, wie *Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diäthylphthalat, Dibutyltartrat, Triacetin, Säureamide* u. dgl. zugesetzt werden. Zwecks Erhöhung der Klebfähigkeit auf glatten Flächen setzt man *Harze* oder *Gummi* zu; schließlich können auch *Füllmittel, Farbstoffe* u. dgl. beigegeben werden. (**F. P. 673 030** vom 12/4. 1929, ausg. 9/1. 1930. A. Prior. 18/4. 1928.) Schütz.

General Motors Research Corp., übert. von: **Harry C. Mougey**, Ohio, V. St. A., *Überziehen von Oberflächen mit Nitrocelluloselacken.* Man behandelt die betr. Oberflächen mit einem anhaftenden Überzug, der Trockenöle u. Farbstoff enthält. Nach dem Trocknen (bei etwa 100—500° F.) wird darauf ein Hauptüberzug von *gefärbtem Nitrocelluloselack* aufgebracht, der gegebenenfalls genügend Farbstoff enthält, um ihn für Sonnenlicht undurchlässig zu machen. (**A. P. 1 753 616** vom 29/7. 1925, ausg. 8/4. 1930.) Schütz.

Alexandre Stoppelaëre, Frankreich, *Oberflächenverzierung.* Man behandelt *Eierschalen, Perlmuttergegenstände* u. dgl. mit *Celluloselacken,* die sich der Oberfläche der zu überziehenden Gegenstände anpassen, worauf die letzteren nach dem Trocknen abgerieben werden. (**F. P. 679 369** vom 12/12. 1928, ausg. 11/4. 1930.) Schütz.

Joseph Müller, Frankreich, *Herstellung von Linoxyn.* Auf etwa 272° erhitztes *Leinöl* wird 3 Stdn. einem Reinigungsprozeß durch Dest. u. Oxydation bei Ggw. von Druck unter Anwendung eines Luftstromes unterworfen, worauf man der M. Stoffe, z. B. *Alkalien* oder künstlichen *Bakelit,* zusetzt, die ihr eine *kolloidale* Beschaffenheit verleihen. Hierauf erhitzt man noch 2 Stdn., bis die M. eine kautschukähnliche Konsistenz hat. (**F. P. 671 968** vom 23/3. 1929, ausg. 20/12. 1929.) Schütz.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

American Anode, Inc., Delaware, übert. von: **Samuel E. Sheppard** und **Leon W. Eberlin**, New York, *Herstellung von Kautschukemulsionen.* Man löst Rohkautschuk in einem organ. Lösungsm. u. dispergiert unter Zusatz von Emulgierungsmitteln in W. Je niedriger die Viscosität der Kautschuklsg., desto weniger W. verbraucht man. Die Viscosität wird herabgesetzt durch Belichten mit ultravioletten oder Sonnenstrahlen, Erhitzen, depolymerisierend wirkende Lösungsmm. oder starke mechan. Bearbeitung. Zusatz von Alkalien, insbesondere Aminen, erhöht die Stabilität der Emulsionen. Die Emulgierung selbst kann bei sehr starker wie auch langsamer Bewegung durch Rührer, Dampf, Spritzen usw. erfolgen. (**A. P. 1769717** vom 6/1. 1923, ausg. 1/7. 1930.) Pankow.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: **Harold Gray**, Ohio, *Gegenstände aus Hartkautschuk.* Hartkautschukmehl wird mit beträchtlichen Mengen von Weichmachungsmitteln wie Ricinusöl, Paraffin, Harz, Kienöl, Mineralkautschuk, Pech Leim, Pontianak, Paracumaron, S-Terpenverbb. oder Faktis gemischt u. kann danach bei nicht zu hoher Temp. in Formen gepreßt werden. Die plast. Massen können für Telephonhörer, Griffe an Plätteisen u. a. verarbeitet werden oder allein oder mit einem Lösungsm. verd. auf Gewebe, Holz, Metall aufgebracht werden. Auf diese Weise kann man auch Kautschukabfälle aufarbeiten. (**A. P. 1 769 506** vom 2/4. 1923, ausg. 1/7. 1930.) Pankow.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Schmidt**, Ludwigshafen a. Rh., und **Bernd von Bock**, Mannheim), *Herstellung in organischen Lösungsmitteln löslicher Polymerisationsprodukte von Butadienkohlenwasserstoffen,* dad. gek., daß man diese in Ggw. von *Hydrazinderivv.* oder deren Salzen polymerisiert. Man kann bei Ggw. oder Abwesenheit von Dispergier- oder Lösungsmm., wie H_2O, Alkohol, Bzl. usw., Oxydationsmitteln oder andern Zusätzen bei 15° oder erhöhter Temp. arbeiten. 200 Teile *Butadien,* 2 Teile *Benzhydrazid,* 1 Teil Hydrochinon, 40 Teile W. u. 40 Teile 3%ig. H_2O_2-Lsg. werden 30 Tage bei ca. 70° gerührt. Andere Hydrazinderivv. sind hydrazindicarbonsaures Hydrazin, Hydrazoisobuttersäure, Hydrazindicarbonsäurediäthylester, Phthalylhydrazid-Na, Acetylbenzhydrazid. (**D. R. P. 504 436** Kl. 39b vom 22/3. 1929, ausg. 7/8. 1930.) Pankow.

Harvel Corp., übert. von: **Mortimer T. Harvey**, New Jersey, *Kautschukartige Masse.* Durch Erhitzen von *Acajoubalsam* (cashew-nut-shell oil) u. *Glycerin* in wechselnden Mengen oder Behandeln des Gemisches mit Säuren wie H_2SO_4 oder NH_3 erhält man Rk.-Prodd., die teilweise Kautschukmilch teilweise Kautschukkoagulat ähneln. 5 Teile Balsam u. 2 Teile Glycerin werden 30 Min. bei etwa 245° am Rückflußkühler gekocht. Man läßt 1 Tag stehen u. kann die zähe, klebrige M. durch weiteres Erhitzen bei 104° verdicken. Beim Vulkanisieren mit entsprechenden Mengen S erhält man weich- bis hartkautschukartige Massen. Man kann auch mit Chlorschwefel vulkanisieren. Vulkanisat wie Rohprod. sind in organ. Lösungsmm. wie CS_2, Naphtha, Phenol, Bzn. u. a. l. u. können auf Gewebe, Papier usw. aufgestrichen werden. (**A. P. 1 771 785** vom 28/11. 1925, ausg. 29/7. 1930.) PANKOW.

Harvel Corp., übert. von: **Mortimer T. Harvey**, New Jersey, *Herstellung einer kautschukähnlichen Masse.* Man vulkanisiert *Acajoubalsam* (cashew nut shell liquid) u. erhält Massen, die für Überzüge, Imprägnierungen, elektr. Isoliermaterial, Kautschukersatz, Firnis, evtl. zusammen mit den bei Kautschuk, Schellack, Leinöl verwendeten Füllstoffen verwendet werden können. Sie scheinen sich auch als Alterungsschutzmittel zu eignen. Bei Verwendung von S bis zu 7% erhält man klebrige, zwischen 7 u. 20% allmählich kautschukartige, über 20% hartkautschukartige Prodd. (**A. P. 1 771 786** vom 8/1. 1930, ausg. 29/7. 1930.) PANKOW.

Anode Rubber Co., Ltd., London, *Verfahren zur Herstellung eines dichten gleichmäßigen Kautschuküberzuges auf Metallen durch Elektrophorese.* (**D. R. P. 505 824** Kl. 39b vom 2/5. 1926, ausg. 28/8. 1930. A. Prior. 20/11. 1925. — C. **1926**. II. 1344 [A. P. 1589329].) PANKOW.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **R. Hill** und **E. E. Walker**, Manchester, *Überzüge auf Kautschuk.* Die Überzugsmasse besteht aus Kondensationsprodd. mehrwertiger Alkohole u. mehrbas. Säuren u. trocknenden, halbtrocknenden oder fetten Ölen (Ricinusöl) oder deren Fettsäuren mit oder ohne künstlicher Harze aus Phenolformaldehydkondensationsprodd., Celluloseestern u. Weichmachungsmitteln. Der Harzüberzug kann mit einem Nitrocelluloseüberzug gedeckt werden. (**E. P. 330 949** vom 21/12. 1928, ausg. 17/7. 1930.) ENGEROFF.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Lampe, *Über die Methoden zur Bestimmung des Stärkegehaltes.* Eine krit. Durchprüfung über Verff. u. App. zur Best. des Stärkegeh. der Kartoffel ergab, daß die Stärkewaagen nach PAROW u. nach REIMANN die besten sind, untereinander aber etwa gleich bewertet werden müssen. Eine absolute Genauigkeit läßt sich jedoch mit ihnen nicht erzielen. (Ztschr. Spiritusind. **53**. 244—45. 11/9. 1930.) GROSZFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reinigen von Zuckerlösungen,* die durch Hydrolyse von Torf mittels Säuren gewonnen werden, mittels voluminöser nicht alkal. Mittel von großer Oberfläche, wie anorgan. Oxyde oder Hydroxyde in Gelform oder Holzkohle oder mit W. teilweise zersetzliche Metallsalze, die mit Huminsäuren in W. l. Salze bilden, z. B. $FeCl_3$, Mn-Salze, $Al_2(SO_4)_3$, Pb-Acetat, akt. Kohle, Silicagel oder kolloid. Tonerde. Die verzuckerte Lsg. wird vorher auf p_H 5—6 gebracht. Eventl. werden geruchliche Substanzen mittels SO_2, HCHO, Cl_2 oder Chloramin entfernt. (**E. P. 332 235** vom 11/3. 1929, ausg. 14/8. 1930.) M. F. MÜLLER.

J. Friedrich, Prag, *Herstellung von gereinigtem Zuckerrübensaft* durch Erhitzen auf 138° 15 Min. lang nach Zusatz von 0,15% (auf die angewandte Rübenmenge berechnet) Kalk. (**E. P. 331 308** vom 24/4. 1929, ausg. 24/7. 1930.) M. F. MÜLLER.

J. B. Talbot-Crosbie, Glasgow, und **H. Wise**, Nottingham, *Verfahren zum Raffinieren von Rohzucker* unter Verwendung einer Zuckerlsg., die durch Ausziehen von getrockneten Rübenschnitzeln oder anderer zuckerhaltiger Pflanzenteile erhalten wird. (**E. P. 331 314** vom 30/4. 1929, ausg. 24/7. 1930.) M. F. MÜLLER.

John C. Mac Lachlan, Chicago, *Melasseprodukt.* Man versetzt einen größeren Prozentsatz *Melasse* mit einem geringeren Prozentsatz eines zerkleinerten gekochten, nicht hygroskop. *Pflanzenprod.*, z. B. *Gersten-* oder *Reismehl,* worauf die M. durch einen Strom h. Gase getrocknet wird. (**A. P. 1 774 802** vom 22/12. 1928, ausg. 2/9. 1930.) SCHÜTZ.

N. V. Vereenigde Klattensche Cultuur-Maatschappij, Gravenhagen, Holland, *Gewinnung von brennbaren Gasgemischen aus Melasse durch anaerobe Vergärung* unter

Verwendung von natürlichen Bakterienkulturen aus Stalldung bei einem p_H von ca 7,0, die durch Zusatz von Kalkmilch oder durch Einleiten eines indiff. Gases, wi CH_4 oder H_2 konstant gehalten wird, indem die in der Gärlsg. gebildete u. gel. CO abgestumpft oder abgetrieben wird. Zu der Gärlsg. werden noch Nährsalze zugesetz wobei vorteilhaft eine 2%ige Melasselsg. verwendet wird. Bei der Gärung entstehe vornehmlich CH_4, H_2 u. CO_2, wobei als Zwischenprodd. niedere Fettsäuren entsteher wie Essigsäure u. Buttersäure. (**Holl. P. 22 485** vom 17/7. 1928, ausg. 15/8 1930.) M. F. MÜLLER.

Rudolph E. Pospisil und **Edmund Kurek**, Chippewa Falls, Wisconsin, *Herstellung von weißem Krystallzucker* aus Sirup von rohem Rübenzucker u. rohem Rohr zucker erster u. zweiter Trennung durch Eindampfen in Vakuumverdampfern bi zur Krystallbldg. Die Krystalle werden abgetrennt, geschmolzen u. gebleicht. Dan wird Rohsaft zugesetzt u. die M. im Vakuumverdampfer gekocht. In der Patent schrift sind noch einige Abänderungen beschrieben. Der Gang der Verf. ist an Han einer schemat. Abbildung näher beschrieben. (**A. P. 1 772 911** vom 19/5. 1928, ausg 12/8. 1930.) M. F. MÜLLER.

[russ.] S. Kutzew, Zuckerstandards. Moskau: Standard-Komitee. 1930. (88 S.) Rbl. 1.10

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Th. Sabalitschka, *Die Unschädlichkeit der neuen Konservierungsmittel Paraoxybenzoesäureäthylester und -propylester (Nipakombin) für die Gesundheit.* Nach den Dar legungen sind die Ester der Benzoesäure hygien. etwa 15-mal überlegen. Die Giftwrkg ist bei zweckmäßiger Anwendung zur Konservierung nicht stärker, eher geringer al die von NaCl. (Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. **1930**. 145—46. 2/9. 1930. Berlin Univ.) GROSZFELD.

—, *Genuß-Milchsäure.* Hervorhebung der Vorteile gegenüber Wein- u. Citronen säure. (Mineralwasser-Fabrikant **34**. 1261—62. 20/9. 1930.) GROSZFELD.

M. Fouassier, *Die Hygiene des Brotes, Infektion von Brot und durch Brot.* Zu sammenhängende Besprechung der Bakteriologie des Brotes. Nur die Kruste ist a sich steril, die Krume nicht. Infektionsmöglichkeiten durch die Hand des Bäcker sind gegeben, ferner bei der Weitergabe an den Verbraucher durch Oberflächeninfek tion. — Schimmelbekämpfung, Hygiene des Verkehrs mit Brot in Deutschland, England Österreich, Spanien, Italien, Nordamerika im Vergleich zu Frankreich. (Ann. Fals fications **23**. 418—29. Juli-Aug. 1930. Paris, Inst. Pasteur.) GROSZFELD.

W. F. Donath, *Einiges über den Nährwert von Reis und Mais.* Es wird eine ausführ liche Zusammenstellung der Nährstoffgehh. von Reis u. Mais sowie ihrer in Indien ge bräuchlichen Zubereitungen gegeben. Das Protein, obwohl an sich hochwertig, ist a Menge zu gering, um auszureichen. Von den Zubereitungen des Reis in Java bleibe bei „Dedek", des Mais bei „Gebogan" die Vitamine am besten erhalten. (Landbouw. 5 Nr. 12. 54 S. Juni 1930. Sep.) GROSZFELD.

Minoru Mashino, *Über die Reinigung von Sojabohnenprotein.* III. *Einfluß von Säure oder Alkali auf die Reinigung durch verdünnte niedere Alkohole.* (II. vgl. C. **1930** I. 3496.) Zur Extraktion der Kohlenhydrate wird der Sojabohnenölkuchen mit verd Methylalkohol oder A. behandelt, dabei gehen auch beträchtliche Mengen des Protein in die Lsg. Zusatz von Säure zur Alkohollsg. verhindert diese Dispersion des Protein Zusatz von Alkali ist ohne Wrkg. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **33**. 55 B bi 56 B. Febr. 1930. Tokyo, Kaiserl. industrielles Forschungsinst.) WRESCHNER.

A. S. M. Macgregor, *Der Platz der Pasteurisierung im Rahmen der Milchverteilung* Vf. kommt auf Grund seiner hygien. Betrachtungen zum Schluß, daß die systema Pasteurisierung der Marktmilch bei der Milchversorgung der Städte besonders zu Tuberkulosebekämpfung unentbehrlich ist. (Brit. med. Journ. **1930**. II. 463—65 20/9. Glasgow.) GROSZFELD.

Nährmittelfabrik Julius Penner Akt.-Ges. und **Theodor Sabalitschka**, Berlin *Herstellung von Mitteln zur Bekämpfung von Mikroorganismen* durch Verwendung vo Estern der m- oder p-Oxybenzoesäure. Die Ester besitzen stark bakericide Wrkg die durch Vermischen der Ester über die Summe der Einzelwrkgg. gesteigert wird. — So genügt zum Sterilisieren von frischem Himbeersaft ein Zusatz von *p-Oxybenzoesäurepropylester.* — 0,01% *m-Oxybenzoesäurebenzylester* werden in dem zur Hers

von Gelatinelsgg. für photograph. Zwecke benötigten W. gel. — Geeignete Ester sind außer dem Äthyl- u. Propylester der p-Oxybenzoesäure auch der *Isopropylester*, F. 72°, — der *n-Butylester*, F. 62°, — der *Benzylester*, F. 113°. (**E. P. 331 274** vom 28/3. 1929, ausg. 24/7. 1930.) ALTPETER.

Germaine Manz, Frankreich, *Verfahren zum Aufrechterhalten der Sterilität innerhalb geschlossener Gefäße.* Man treibt zunächst die in dem betr. Gefäß enthaltene Luft aus oder entfernt den O_2 durch Absorption o. dgl., indem man z. B. innerhalb des Gefäßes einen im Deckel angebrachten Stoff zum Verbrennen bringt, z. B. mittels elektr. Stromes, wodurch der O_2verbraucht wird. (**F. P. 679 520** vom 26/7. 1929, ausg. 14/4. 1930.) SCH.

Theodor Wilhelm, Schweiz, *Behälter zum Konservieren von Flüssigkeiten, Lebensmitteln u. dgl.* Der Behälter enthält einen luftleeren Raum u. einen Schutzraum. Beide sind in ihrem oberen Teil mit kon., luftdicht schließenden Deckeln versehen. Die Deckel sind so gestaltet, daß sie *Eis* oder einen *wärmeisolierenden Stoff* aufnehmen können. (**F. P. 682 122** vom 21/9. 1929, ausg. 23/5. 1930. Schwz. Prior. 26/9. 1928.) SCHÜTZ.

Jean Mayor, Schweiz, *Konservieren von Früchten, Gemüse u. dgl. mittels ultravioletter Strahlen.* Man legt die *Früchte* u. *Gemüse* nebeneinander auf übereinander angeordnete Tische, welche für *ultraviolette* Strahlen durchlässig sind u. von oben u. unten diesen Strahlen ausgesetzt sind. Die Früchte u. dgl. werden nach der Behandlung bis zum Verbrauch mit fäulniswidrigen Stoffen behandelt. (**F. P. 680 206** vom 12/8. 1929, ausg. 26/4. 1930. D. Prior. 17/8. 1928.) SCHÜTZ.

Paul L. Musae, V. St. A., *Nährmittel.* Man verwendet *Mehl* von *Johannisbrot-* oder *Sojakernen* bei den üblichen Gärprozessen, um entsprechende Backwerke, Getränke u. dgl. zu erzielen. (**F. P. 681 261** vom 3/9. 1929, ausg. 13/5. 1930. A. Prior. 4/9. 1928.) SCHÜTZ.

Diamalt A.-G., München, *Herstellung eines wohlschmeckenden vitaminreichen Produktes aus Hefe.* (**D. R. P. 504 816** Kl. 53i vom 27/6. 1922, ausg. 8/8. 1930. — C. **1926**. II. 505 [Oe. P. 103 235].) SCHÜTZ.

Vernon Steves, Oleum, Calif., *Verfahren und Apparatur zur Züchtung von Champignonkulturen.* Aus frischem Pferdedung, Jauche u. Torf wird ein Kulturboden hergestellt, der zu länglichen Formstücken verarbeitet wird, die mit Champignonbrut auf den Außenseiten bedeckt werden, die durch Überstreichen mit Torfbrei fixiert wird. Die Formstücke werden in genau passende Siebkästen gesetzt, die allseitig Maschendrahtsiebwände besitzen, durch die später die Champignons hindurchwachsen. Die einzelnen Kästen werden in Abständen neben- u. übereinander gereiht in einen mit Ventilator ausgestatteten dunklen Brutraum gestellt, der auf gleichmäßige Wärme u. Feuchtigkeitsgeh. gehalten wird. Die Aufstellung geschieht auf schmale Winkeleisen, die an den Seiten der Kästen eine Auflage bieten, so daß die Wände der Kästen nach allen Seiten freien Raum haben u. die Pilze auch nach allen 6 Seiten durchwachsen können. Einige Abbildungen erläutern die Einrichtung. (**A. P. 1 773 648** vom 19/8. 1929, ausg. 19/8. 1930.) M. F. MÜLLER.

Wladimir v. Gelinck, Rehbrücke b. Potsdam, und **Walther Fahrenhorst**, Düsseldorf, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Teig aus ungemahlenem, geweichtem Getreide*, dad. gek., daß die geweichten Getreidekörner unter einem Druck, der nur so groß ist, daß sie nicht zerquetscht werden können, einer mit Schneidwerkzeugen versehenen Zerkleinerungsvorr. zugeführt werden. Die geweichten Körner werden durch zwei nebeneinanderliegende, gegenläufige Schnecken, deren in der Förderrichtung vorn liegende Flächen durch eine senkrecht zur Schneckenachse liegende Erzeugende gebildet u. deren zwischen den Gängen liegende Teile der Schnecken zylindr. ausgebildet sind, ohne sie in der Drehrichtung mitzunehmen, einer Zerkleinerungsvorr. zugeführt. In der Innenfläche des Schneckengehäuses vor der Zerkleinerungsvorr. sind Ausnehmungen angeordnet, die nach außen hin im Querschnitt zunehmen. Die Ausnehmungen verlaufen evtl. schraubenlinienförmig. An Hand mehrerer Abbildungen ist die Vorr. beschrieben. (**D. R. P. 506 136** Kl. 2b vom 24/11. 1928, ausg. 2/9. 1930.) M. F. MÜLLER.

Jan Laurens Gude, Utrecht, Holland, *Überführen von Kakaopulver in Blöcke u. dgl.* Auf 50—80° erwärmtes *Kakaopulver* wird mit *Puderzucker* u. *Geschmackstoffen* unter Zusatz von *Vanillin*, von auf 60—100° erhitzter ungesalzener *Butter* u. *genießbaren Ölen* versetzt, worauf die M. bei einem Druck von etwa 1 kg je 10 ccm zu Blöcken gepreßt wird. (**Holl. P. 21 579** vom 11/4. 1928, ausg. 15/8. 1930.) SCHÜTZ.

Neuerburg'sche Verwaltungsgesellschaft m. b. H., Köln a. Rh., *Verfahren zur künstlichen Fermentation und Entnicotinisierung von Tabak*, dad. gek., daß man frischen oder aber auch schon teilweise fermentierten Tabak einer Bestrahlung mit kurzwelligem Licht (400—100 mμ) aussetzt. — Die Bestrahlung wird z. B. unter Feuchthaltung in einem Feuchtraum vorgenommen. Der die Befeuchtung herbeiführenden Fl. werden z. B. katalyt. wirkende Mittel mineral. oder organ. Art, z. B. H_3PO_4, Eisensäure, Mn- u. Ur-Salze, Anthracenderivv. etc., hinzugefügt. Durch den Fermentationsraum wird kontinuierlich Luft hindurchgeleitet, welche zuvor durch einen Bestrahlungsraum für kurzwelliges Licht hindurchtritt. (**D. R. P. 507 194** Kl. 79c vom 30/6. 1927, ausg. 13/9. 1930.) M. F. Müller.

Rumford Chemical Works, übert. von: **Augustus H. Fiske**, Providence, Rhode Island, *Backpulver*, bestehend aus 28,5 Teilen $NaHCO_3$, 41,5 Teilen $CaHPO_4$, 30,25 Teilen Stärke u. 2 Teilen CaO_2. An Stelle von CaO_2 kann auch ein anderes Superoxyd oder ein Persulfat, Perborat oder anderes O_2 abgebendes organ. oder anorgan. Prod. benutzt werden. (**A. P. 1 775 037** vom 2/3. 1928, ausg. 2/9. 1930.) M. F. Müller.

Alfred Dreessen, Bremen, *Konservierung frischer Seefische*, dad. gek., daß die Hauptgräte freigelegt wird u. der Länge nach mit einem bekannten *Desinfektionsmittel, insbesondere* H_2O_2, bestrichen wird. (**D. R. P. 506 597** Kl. 53c vom 26/4. 1929, ausg. 8/9. 1930.) Schütz.

T. Hofius, Duisburg, und **A. Reppman**, London, *Konservierung von Milch u. dgl.* Man ersetzt zunächst die in der Milch enthaltene Luft durch CO_2 unter Druck, worauf die CO_2 durch O_2 ebenfalls unter Druck ersetzt wird, welcher einige Zeit in der Milch verbleibt, aber vor dem Gebrauch durch N_2 ersetzt wird. Es empfiehlt sich, die Milch vor der Gasbehandlung bei gewöhnlicher Temp. zu homogenisieren u. dann die Gase in feinem Strom einzuführen. (**E. P. 332 641** vom 26/4. 1929, ausg. 21/8. 1930.) Schü.

W. R. B. St. J. Gates, J. Travoyes und **Cow & Gate, Ltd.**, Guildford, England, *Konservierung von Milchprodukten.* Man verhindert das Ranzigwerden von Milchprodd., wie *kondensierter Milch, Butter, Sahne* u. dgl. durch Zusatz geringer Mengen von mehrwertigen Alkoholen, wie *Glycerin, Dimethylen-, Trimethylen-, Propylenglykol.* (**E. P. 332 669** vom 14/5. 1929, ausg. 21/8. 1930.) Schütz.

Akt.-Ges. für Medizinische Produkte, Berlin, *Konservierung von Butter und Butterersatzmitteln.* Man versetzt *Butter, Margarine* u. dgl. mit einem eiweißspaltenden Mittel, z. B. einer anorgan. Säure, wie HCl. Beispielsweise verreibt man zunächst 30 g *Pepsin* mit 35 g *Glycerin* u. löst die Mischung in 70 g einer 25%ig. HCl u. 430 g W. Diese Lsg. wird zu soviel Margarine o. dgl. zugesetzt, daß der Geh. der letzteren an Pepsin 0,1% beträgt. Die so behandelte Margarine wird dann einer gleichen Menge von frischer Margarine zugesetzt, so daß das Prod. 0,05% Pepsin enthält. (**E. P. 332 806** vom 9/9. 1929, ausg. 21/8. 1930.) Schütz.

Tijmen de Boer, Terwolde, Holland, *Herstellung eines konzentrierten Viehfutters aus Magermilch.* Man versetzt pasteurisierte Magermilch oder Milchpulver mit einer Reinkultur von Milchsäurebakterien bei gewöhnlicher Temp. unter Umrühren in solchem Verhältnis, daß das sich ergebende Prod. einen Trockengeh. von etwa 40% Genußstoffen hat. (**Holl. P. 22 027** vom 25/3. 1927, ausg. 15/7. 1930.) Schütz.

Gesellschaft für mechanische Zellulose m. b. H., Berlin, *Gewinnung von leicht verdaulichen Futterstoffen aus Stroh, Schilf und ähnlichen Pflanzenstoffen.* (**D. R. P. 505 738** Kl. 53g vom 9/10. 1927, ausg. 23/8. 1930. Dän. Prior. 9/10. 1926. — C. **1930.** II. 1158 [Ung. P. 95 806].) Schütz.

[russ.] **Wera Ssergejewna Balabucha-Popzowa**, Materialien zur chemischen Zusammensetzung der Tabak-Rohstoffe der Jahre 1927 und 1928. Krasnodar: Ssewkawpoligraphtrust 1930. (52 S.) Rbl. 1.20.

[russ.] **Alexander Alexandrowitsch Schmuk**, Chemie des Tabaks und der Tabakrohstoffe. Krasnodar: „Sojustabak" 1930. (280 S.) Rbl. 3.30.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

T. P. Hilditch, *Verwendung der Fette und ihre chemische Struktur.* Es wird auf die Bedeutung der näheren Erforschung der Glyceridstruktur der Fette für die technolog. Fettverarbeitung hingewiesen, u. die bisher in dieser Richtung erzielten Resultate werden besprochen. (Oil Fat Ind. 7. 339—41. 347. Sept. 1930.) Schönfeld.

Leo Pick, *Das Verhalten von Bleichpulvern in sauren Ölen und Versuche zur Entsäuerung durch Destillation. Bleicherden* u. *Aktivkohlen* adsorbieren aus sauren Ölen

einen gewissen Teil der Fettsäure. So hatten 50% neutraler Bleicherde einen Rückgang der freien Fettsäure von Erdnußöl von 3,4 auf 2,8% zur Folge. Die Fettsäuren werden durch die CO_2H-Gruppe u. nicht durch die Äthylenbindung adsorbiert — Die Verbreitung der *Öl-Entsäuerungsverff. durch Dest.* veranlaßt Vf. zu den nachfolgenden Verss.: 1. Verss. ohne Vakuum. In das gegen 300° erwärmte Öl (*Erdnußöl, Cocosöl*) wurde W.-Dampf eingeleitet. Bei Cocosfett mit 2—2,2% Fettsäure gelang nach 10—15 minutenlangem Einleiten von W.-Dampf eine Entsäuerung bis auf 0,2%. Erdnußöl mit 3,35% Fettsäure enthielt nach 40 Min. langer Einw. von W.-Dampf noch 2,1—2,8% Fettsäure. Bei der Dest. tritt starke Spaltung ein u. bei 315° war die Säureausbeute das Vierfache der Theorie. Durch Zusatz von einigen % Cocosfett zu Erdnußöl konnte die Entsäuerung durch Dest. erheblich weiter getrieben werden als ohne Cocosölzusatz. Durch wiederholte Verss. wurde bewiesen, daß eine Zugabe von *Cocosfett* eine niedrigere Restacidität des behandelten Öles zur Folge hat. Aus den Verss. werden folgende Schlüsse über den Rk.-Mechanismus der Verff. von WECKER u. von HELLER gezogen: Im erhitzten Öl verlaufen 3 unabhängige Rkk.: Die freien Fettsäuren verdampfen, die Glyceride zerfallen u. die freien Fettsäuren verestern sich mit dem freien Glycerin. Um der Fettspaltung auszuweichen, wurde der W.-Dampf bei der Dest. durch die Dämpfe von *A.*, *Glycerin*, *Bzl.*, *Xylol* u. *Trichloräthylen* ersetzt. Diese Dämpfe haben nicht die Wirksamkeit von Wasserdampf. Die Spaltung durch bloße Wärme verläuft weit langsamer als in Ggw. von W.-Dampf. Ein Zusatz von Cocosfett zu Erdnußöl war auf die % Restsäure des Öles ohne Wrkg., da indifferente Dämpfe, im Gegensatz zu W.-Dampf, eine Umesterung nicht einzuleiten vermögen. Verss. unter vermindertem Druck. Der Dampf wurde durch ein capillar endendes Rohr in das Öl eingeleitet, das in einem evakuierten Kolben auf dem Ölbad erhitzt wurde. Ein Öl prakt. vollständig in dieser App. zu entsäuern, ist sehr langwierig. Ebenso langwierig ist die Dest. mit Bzl.-Dampf. Es ist von Wichtigkeit, daß das Öl bei der Dest. nur ganz kurze Zeit im App. verweilt. — Vf. versuchte ein *Entsäuerungsverf. für die extrahierende Ölgewinnung* auszuarbeiten: Die Lsg. des Öles in Bzn. wird im Vakuum plötzlich u. so hoch erhitzt, daß die freie Fettsäure mit dem Bzn. verdampft. App.: Die in einem Kolben befindliche Öllsg. tritt, dem Vakuum folgend, in eine im Ölbad geheizte Verdampferschlange; der Schaum wird in einem eingeschalteten, durch Ölbad geheizten Kolben aufgefangen, wo das Neutralöl zurückbleibt, während die Fettsäure- u. Bzn.-Dämpfe in einen Kühler weitergeleitet werden. Der Restsäuregeh. des Öles hängt von der Temp., der Wärmeleitfähigkeit, Länge u. dem Durchmesser der Schlange u. vom Vakuum ab. Optimaltemp. bei Erdnußöl 310°, bei Cocosöl 280°. Die Verdampferschlange besteht am besten aus Al, gläserne Schlangen müssen sehr lang sein. Je mehr Lösungsm. die Lsg. enthält, je länger u. enger die Schlange, um so langsamer ist der Durchfluß u. um so vollständiger ist die Entsäuerung. Über die Ergebnisse der einzelnen Entsäuerungsverss. vgl. im Original. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **27**. 291—94. 10/9. 1930. Tschech. Techn. Hochschule Brünn, Inst. chem. Technol. d. Nahrungsmittel.) SCHÖNFELD.

W. Normann, *Ist extrahierte Kakaobutter als nachgemacht oder verfälscht zu betrachten?* Vf. wendet sich gegen die vom Reichsgesundheitsamt vorgeschlagene Bezeichnung der extrahierten Kakaobutter als Verfälschung, u. weist auf die Folgen hin, die sich daraus für die Beurteilung des Extraktionsöle ergeben können. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **27**. 259—61. 10/8. 1930.) SCHÖNFELD.

Aurelio O. Cruz und **Augustus P. West**, *Analyse des philippinischen Lumbangöles* (*Candlenußöl*). (Vgl. Philippine Journ. Science **18** [1921]. 619.) Ein k. gepreßtes Candlenußöl hatte folgende Konstanten: $D.^{29}_{4}$ 0,9170; n_D^{30} = 1,4740; VZ. 191,7; JZ. (WIJS) 152,7; Unverseifbares 0,34%; Oxysäuren 0,13%; freie Fettsäuren 0,05%. Durch Ausscheiden der Fettsäuren als Zn-Salze u. Extraktion des Filtrats mit Ä. wurde nachgewiesen, daß das Lumbangöl 0,3% äth. Öl enthält. Das Öl enthält 2,1% gesätt. Glyceride, 7,7% *Linolensäure*, 14,3% α-, 4,5% β-, 1,5% δ- u. 27,9% *γ-Linolsäure* u. 40,4% *Ölsäure*. (Philippine Journ. Science **42**. 251—57. Juni 1930. Manila.) SCHÖNF.

Koro Hashi, *Über die Desodorierung des Fischöls.* Nach Polymerisierung des Fischöls durch Erhitzen in H_2-Atmosphäre auf 280—290° verschwindet der eigentümliche Geruch, auch bei Verseifung, Erwärmung u. längerer Aufbewahrung bleibt das so behandelte Öl geruchlos. Vf. erprobte verschiedene derartige Desodorisierungsmethoden: durch Polymerisierung u. nachfolgende Vakuumdest. unter Einströmen von überhitztem W.-Dampf, durch Erhitzen im Vakuum in H_2-Atmosphäre, oder durch Einströmen von Luft bei verhältnismäßig niedrigen Tempp. Alle diese Öle konnten im Schatten

bei Zimmertemp. längere Zeit unverändert aufbewahrt werden, erhielten aber schnell einen widrigen Geruch bei Belichtung unter Sommersonne. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **33**. 58 B. Febr. 1930. Physikal. u. Chem. Forschungsinst.) Wresch.

Oskar Hagen, *Das Verfärben und Fleckigwerden der Seife.* Vf. untersucht den Einfluß des unverseiften Fettes u. des Fe auf die Haltbarkeit von Seifen, den Einfluß von Cu usw. Am gefährlichsten sind Cu bzw. Cu-Salze. Überfettete Seifen sind widerstandsfähiger gegen Cu als neutrale. Cu u. Fe geben den Anstoß zur Bldg. von Oxysäuren, auch aus den an Alkali gebundenen Fettsäuren. (Seifensieder-Ztg. **57**. 665—67. 18/9. 1930.) Schönfeld.

B. Tjutjunnikow, N. Kassjanowa und **R. Gwirzmann**, *Über die Eigenschaften von Seifenlösungen.* II. Mitt. *Über die Einwirkung von Saponin auf Seifenlösungen.* (I. vgl. C. **1930**. II. 1465.) Wss. Lsgg. von Seifen der gewöhnlichen Fettsäuren (*Stearinsäure, Myristinsäure, Ölsäure*), der *Ricinolsäure* u. *Kolophoniumharzseife*, auch in Ggw. von Soda (2 : 1) wurden auf ihr Verh. bei Zusatz von steigenden Mengen *Saponin* eingehend untersucht. Aus den in zahlreichen Diagrammen u. Tabellen zusammengestellten Resultaten ergeben sich für die Einw. von Saponin auf Seifenlsgg. folgende Schlüsse: Bei Zusatz von Saponin zu einer Lsg. der gewöhnlichen Seifen (Na-Myristat, -Oleat usw.) nimmt das Schaumvermögen zunächst ab. Auf Zusatz einer bestimmten Saponinmenge geht das Schaumvermögen ganz verloren (1. Stadium); die Menge des hierzu erforderlichen Saponinzusatzes hängt von der Natur der Seife u. der Temp. ab. Bei weiterem Saponinzusatz tritt die Schaumfähigkeit nicht sogleich wieder auf u. meistens zeigt sich das Schaumvermögen erst nach Zusatz eines großen Saponinüberschusses, der mitunter das 30-fache der in Lsg. befindlichen Seifenmenge beträgt. Damit ist das zweite Stadium der Saponineinw. beendet u. es beginnt jetzt das dritte: Bei fortgesetztem Saponinzusatz steigt wiederum die Schaumfähigkeit der Seifenlsg., die jetzt die Tendenz zeigt, sich dem Schaumvermögen des reinen Saponins zu nähern. Die auf das 1. u. 2. Stadium entfallenden Saponinmengen sind ungleich. Bei Lsgg. von Na-Ricinolat, von Harzseife, d. h. bei Lsgg. von Seifen, die überhaupt nicht schäumen oder erst bei höherer Konz. zu schäumen beginnen, fehlt das 1. Stadium der Saponineinw. ganz. Das 2. Stadium ist dadurch gekennzeichnet, daß nur eine sehr geringe Saponinmenge notwendig ist, um Schaumfähigkeit hervorzurufen; das dritte Stadium der Saponineinw. verläuft ähnlich wie bei den gewöhnlichen fettsauren Salzlsgg. Auf Zusatz von Saponinlsg. (das Saponin wurde vor dem Zusatz neutralisiert) trüben sich die Seifenlsgg. Bei Na-Oleat wurde so ein Nd. erhalten, der ca. 81% Fettsäure enthielt (der Nd. betrug 6% der Seifenmenge). Gibt man Saponin zur 1%ig. Na-Stearatlsg. bei 90°, die in der Kälte eine unbewegliche M. darstellt, so entsteht ebenfalls eine Trübung. Nach Abkühlen erstarrt aber die Stearatlsg. nicht mehr, scheidet erhebliche Mengen eines Nd., der 86% Fettsäure enthält, aus. Der Nd. scheint nicht ein Prod. der Rk. von Saponin u. Seife zu sein.

Die Oberflächenspannung der unter der Einw. von Saponin nicht mehr schäumenden Seifenlsgg. ist erheblich kleiner, als die der reinen Saponinlsg. selbst (gemessen nach Rehbinder). Daraus muß gefolgert werden, daß das Verschwinden der Schaumfähigkeit nicht auf eine Koagulation der Seife zurückgeführt werden kann. Bei Lsgg. von gewöhnlichen Seifen hat Saponinzusatz eine geringe Erhöhung der Oberflächenspannung zur Folge; bei Harzseife u. Na-Ricinolat ruft Saponinzusatz dagegen eine Erniedrigung der Oberflächenspannung hervor. Die Fähigkeit der Stearat-, Oleat- u. Myristatlsgg., fein verteilten Ruß oder MnO_2 über Filtrierpapier mitzureißen, geht bei Saponinzusatz allmählich verloren u. zeigt sich dann nicht mehr wieder, auch nicht im dritten Stadium der Saponineinw. An Na-Oleatlsgg. wurde bewiesen, daß für die Vernichtung der Schaumfähigkeit, je nach der Konz., verschiedene Saponinmengen auf 1 Gewichtsteil Seife eingeführt werden müssen. Die Ursache des Verschwindens der Schaumfähigkeit der Seifenlsg. ist also Adsorption des Saponins durch die kolloidal gel. Seife. Volle Sättigung der Seifenmicellen mit Saponin wird erst im 3. Stadium (Wiederauftreten der Schaumfähigkeit)erreicht.

Aus den Verss. folgt: Als Maß des Adsorptionsvermögens von Seifenlsgg. könnte man die auf 1 Tl. Seife entfallende maximale Menge Standard-Saponin annehmen, die nach Vernichtung der Schaumfähigkeit der Seifenlsg. zugesetzt werden muß, um die Schaumfähigkeit wieder hervorzubringen; diese Saponinmenge wäre mit „*Saponinzahl*“ zu bezeichnen. Die „*zweite Saponinzahl*“ ist die zur Vernichtung des Schaumvermögens in Seifenlsgg. benötigte Saponinmenge. Die Seifenlsgg. adsorbieren weitere Saponinmengen, auch nachdem sie die Fähigkeit verloren haben, fein verteilte Stoffe

(Ruß, MnO_2) über Filtrierpapier mitzureißen. Die auf dieser Eig. (Mitreißen von pulverförmigen Stoffen) beruhenden Methoden zur *Best. des Waschvermögens* sind durch diese Beobachtung in Zweifel gesetzt, da sie nicht die ganze Größe der Adsorptionskraft der Seifenlsgg. wiedergeben. Auch *Tannin* u. andere Gerbstoffe vernichten die Schaumfähigkeit von Seifenlsgg. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **27**. 273—76. 294—98. 10/9. 1930. Charkow, Technolog. Inst.) SCHÖNFELD.

Robert Bürstenbinder, *Über verschiedene Trübungsursachen in Seifenlösungen.* Durch einen Kalkgeh. verursachte Trübungen in Seifenlsgg. können gut durch einen Zusatz von 1—3% Zucker (Bldg. von Ca-Saccharat) oder von 0,5—1% KCl (Umsetzung zu $CaCl_2$) behoben werden. Die klärende Wrkg. von KCl u. Zucker ist ausschließlich auf diese Rkk. zurückzuführen, u. nicht auf die Verringerung der Hydrolyse. Hydrolyse ist nicht die einzige Ursache der Trübung. Der Grad der Hydrolyse kann in einer klaren Seifenlsg. sogar größer sein, als in einer trüben fl. Seife (vgl. HOLDE, Ztschr. Elektrochem. **12** [1910]. 436). Trübungen können ferner in Seifenlsgg. oder fl. Seifen durch überschüssigen Fett- oder Fettsäuregeh. entstehen. Solche Trübungen können durch Zusatz von Äthyl-, Amyl-, Butylalkohol usw. beseitigt werden, aber nicht infolge der Hydrolyseverminderung, sondern wohl infolge teilweiser Veresterung, wodurch ein transparentes Alkoholat entsteht. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **37**. 232—33. 20/8. 1930.) SCHÖNFELD.

A. D. Barbour, *Eine brauchbare Konstante für die Identifizierung von Ölen. Die Kaufmannsche Rhodanzahl in der Analyse von Fetten und Ölen.* Vf. hat *hydriertes Cottonöl* in verschiedenen Stadien der Hydrierung nach den Methoden von KAUFMANN u. der TWITCHELLschen Pb-Salz-A.-Methode untersucht. Die Ergebnisse der Beststt. der gesätt. Säuren u. der Linolsäure sind im Original in Tabellen zusammengestellt. Die beiden Methoden ergeben eine Diskrepanz von ca. 4% sowohl für den Geh. an gesätt. Säuren, wie für den Linolsäuregeh.; die nach KAUFMANN erhaltenen Werte sind aber als die richtigeren zu werten. So ergeben sich bei höher hydrierten Ölen mit JZZ. 59 u. darunter bei der Berechnung des Linolsäuregeh. nach den TWITCHELL-Zahlen unmögliche negative Werte. Die Rhodanzahl des hydrierten Öles bleibt bis zu einer JZ. von 70—80 unverändert. *Isoölsäure* verhält sich bei der Rhodanzahl genau so wie Ölsäure. (Oil Fat Ind. **7**. 255—57. Juli 1930.) SCHÖNFELD.

Robert Schwarz, *Die Lipeometerfettbestimmung.* Die Fettbest. in Saaten, insbesondere in Baumwollsaat, Baumwollkuchen usw. basiert auf der Erniedrigung der D. von *o-Dichlorbenzol* (das infolge seiner hohenD. für diesen Zweck besonders gut geeignet ist) (D. 1,30, Kp. 179°) bei Zusatz des spezif. erheblich leichteren Öls. Für diesen Zweck wurde eine *Lipeometer* genannte Spindel konstruiert, die den Ölgeh. direkt abzulesen gestattet. Es werden 100 g Muster in 600 g Dichorbenzol durchgerührt u. durch eine Nutsche abfiltriert. Im Filtrat wird bei genau 20° durch Eintauchen des Lipeometers der Fettgeh. bestimmt. (Oil Fat Ind. **7**. 335—36. 347. Sept. 1930.) SCHÖNF.

Walter F. Baughman und **George S. Jamieson**, *Die festen Fettsäuren. Ihre Bestimmung nach der Salz-Alkoholmethode im Originalmuster.* Es wurde versucht, die festen Fettsäuren nach der Pb-Salz-A.-Methode ohne vorhergehende Abscheidung der Gesamtfettsäuren zu bestimmen. Folgende Methode liefert befriedigende Ergebnisse: Eine 1—1,5 g festen Fettsäuren entsprechende Einwaage des Fettes (höchstens 6 g) werden mit alkoh. KOH verseift (nach der Methode der Association of Official Agricultural Chemists) u. mit Eg. die überschüssige KOH neutralisiert (schwach sauer gegen Phenolphthalein). Zusatz von 95%ig. A. bis auf 150 ccm. Die sd. Lsg. wird mit einer h. Lsg. von 5 g Pb-Acetat in 50 ccm A. versetzt; langsames Abkühlen, Stehenlassen über Nacht bei 15°. Filtrieren, Nachwaschen mit k. 95%ig. A. Überspülen des Nd. in einen Kolben mit 100 ccm A., Zusatz von 0,5 ccm Eg., Kochen bis zum Lösen des Nd. Abkühlen, am nächsten Tage Filtrieren, Auswaschen mit A. Überspülen des Nd. in einen 500-ccm-Scheidetrichter mit Ä., zers. der Salze mit 25 ccm HCl (1 : 1), Auswaschen etc. Trocknen der äth. Lsg. mit Na_2SO_4, Filtrieren; Verdampfen des Ä. (in CO_2-Atmosphäre, wenn Isoölsäure zugegen), Wägen der festen Fettsäuren. (Oil Fat Ind. **7**. 331—32. Sept. 1930.) SCHÖNFELD.

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt a. M., *Verseifen von Glyceriden höherer Fettsäuren* pflanzlicher oder tier. Herkunft. Die Verseifung wird mit Alkalicarbonaten, z. B. Na_2CO_3, in Ggw. von lypolyt. Stoffen, die eine fettspaltende, netzende u. emulgierende Wrkg. ausüben, durchgeführt. Derartige Zusatzstoffe sind z. B. Sulfonsäuren oder deren Salze von aromat. Verbb., insbesondere

von kernarylierten Verbb. Ferner Teer, Mineralöl, Harz, Fett-, Sulfonsäuren, Türkischrotöle. Beispiel: 100 kg Kokosöl + 27,6 kg Na_2CO_3 + 0,5 kg Isopropylnaphthalinsulfonsäure + 200 kg W. werden auf 96—100° erhitzt u. danach etwa 45 Stdn. gerührt, wobei das verdampfende W. ersetzt wird. (**E. P. 308 603** vom 21/3. 1929, ausg. 23/5. 1929. D. Prior. 23/3. 1928.) ENGEROFF.

Brown Co., Berlin und New Hampshire, übert. von: **Roger B. Hill**, Berlin und New Hampshire, *Läutern und Entfärben von Speisefetten.* Man behandelt die Öle oder Fette mit 0,05% bis 0,15% einer H_2SO_4 oder einer Lsg., die 30—75% H_2SO_4 enthält. Anschließend wird mit Lauge neutralisiert u. Mineralerde (Bentonit) in Pulverform zugefügt, um die gebildete Seife zur Koagulation zu bringen. Danach wird das Öl vom Rückstand abgetrennt. (**A. P. 1 749 976** vom 30/11. 1923, ausg. 11/3. 1930.) ENGEROFF.

Thomas Percy Hilditch, Oxton, Birkenhead, *Herstellung von synthetischen Fetten* durch Veresterung eines Fettsäuregemisches, das etwa $^1/_3$—$^2/_3$ gesätt. Fettsäuren enthält; der Rest besteht aus ungesätt. Fettsäuren. — Ein Fettsäuregemisch mit 28% Palmitinsäure, 15% Stearinsäure, 50% Ölsäure u. 7% Leinölsäure, das durch Zusammenmischen der Fettsäuren aus Palmöl, Talg u. Baumwollsaatöl erhalten wird, wird mit Glycerin verestert u. dabei ein dem natürlichen Fett ähnliches Prod. erhalten. — Ein Fettsäuregemisch von 45% Palmitinsäure u. 55% Ölsäure oder 10% Leinölsäure u. 45% Ölsäure wird in gleicher Weise mit Glycerin verestert. (**E. P. 331 880** vom 11/3. 1929, ausg. 7/8. 1930.) M. F. MÜLLER.

Adolf Welter, Deutschland, *Herstellung von Seifen in Pulverform.* Man fügt zu frisch bereiteter fl. Kernseife, die sich in einem Druckkessel befindet, aussalzend wirkende Elektrolyte in fester Form, z. B. NaCl, NaOH. Nach dem Schließen des Kessels wird durch eine Bodenschlange Dampf eingeleitet, bis der Kessel unter 4—10 at Druck steht. Nach dem Abdrehen des Dampfes überläßt man den Kessel für kurze Zeit der Ruhe. Danach bläst man die vollständig dünnfl. gewordene Kernseife, die auf der konz. Elektrolytlauge (NaCl) liegt, in die Zerstäubungskammer durch ein senkrecht angeordnetes Rohr ab. Man erhält unmittelbar trockene nicht zusammenbackende Seife in Pulverform. (**E. P. 332 590** vom 22/4. 1929, ausg. 21/8. 1930.) ENG.

Adolf Welter, Deutschland, *Herstellung von Seifen in Pulverform* durch Zerstäuben von auf Temp. von über 100° erhitzter Kernseife aus einem Druckkessel mittels eines nicht kondensierbaren Gases, dad. gek., daß man das Gas schon vor dem Erhitzen oder im Anfangsstadium des Erhitzungsprozesses in den Kessel drückt. (**E. P. 332 599** vom 22/4. 1929, ausg. 21/8. 1930.) ENGEROFF.

Adolf Müller, Dortmund, *Verfahren zur Herstellung einer kieselgurhaltigen Reinigungsmasse oder Seife*, gek. durch die Verwendung einer in an sich bekannter Weise mit geeigneten Bindemitteln bei etwa 1000° gesinterten u. vermahlenen Kieselgur. (**D. R. P. 506 306** Kl. 23e vom 13/6. 1928, ausg. 2/9. 1930.) ENGEROFF.

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

H. G. Smolens, *Das Bleichen von Baumwollstückware mit Wasserstoffsuperoxyd.* (Vgl. C. **1930**. II. 836.) Das Bleichen von Baumwollstück mit H_2O_2 kann im Beuchkessel, mit u. ohne Laugenzirkulation, oder im Jigger ausgeführt werden. In allen Fällen bietet das schöne dauerhafte Weiß u. die Schonung der bunten Effekte einen Vorteil. Genaue Überwachung der Konz. der Bleichlsg. ist dabei Bedingung. (Amer. Dyestuff Reporter **19**. 547—49. 1/9. 1930.) FRIEDEMANN.

George H. Johnson, *Hohe Temperaturen und Textilien.* Die Beanspruchung durch Hitze, der Textilien beim Kalandern, Bügeln, Trocknen u. Sengen ausgesetzt sind, macht eine Überwachung der dabei auftretenden Tempp. notwendig. So verträgt Wolle ein Kalandern bei höchstens 170°. Im Trockenofen ertragen trockene Wolle u. Baumwolle 110°, während Seide schon leicht vergilbt. Sehr erheblich sind die Verluste an Festigkeit: bei 48-std. Kalandern bei ca. 165° verliert Baumwolle 30%, Wolle 19% u. Seide 43%; im Ofen 16 Stdn. bei derselben Temp. behandelt, verliert Wolle nichts, Seide u. Baumwolle je 40%. Gebleichte Baumwolle ist empfindlicher als ungebleichte: 30 Sek. erhitzt, verlieren beide bei 150° nichts, bei 200° ungebleicht 7%, gebleicht 31%, bei 320° 95 bzw. 98%. Die Dauer der Erhitzung macht bei Baumwolle in den Grenzen von 110—150° nur wenig aus. Beim Bügeln sollten folgende Tempp. nicht überschritten

werden: Wolle 170—205°, Baumwolle, Seide u. Kunstseide 220—260°, Acetatseide 190—200°; sogenannte „bügelfeste" Acetatseide ist viel beständiger. (Amer. Dyestuff Reporter **19**. 559—65. 1/9. 1930.) FRIEDEMANN.

K. A. Owssjannikowa, *Versuche zur Maceration von Hanf unter den Bedingungen der Methangärung von Schlamm.* Bei der Methangärung des Abwasserschlammes findet eine intensive Zers. der Fettsäuren statt; infolge eines erheblichen Geh. an Bicarbonaten u. Phosphaten hält sich die p_H der Gärfl. konstant auf 7,0—7,5. Vf. hat versucht, die Maceration von Hanf in einem solchen gärenden Abwasserschlamm durchzuführen (bei 12°). Der Säuregeh. nahm gegen Ende der Maceration nicht zu, die p_H erlitt nur geringe Änderungen, es fand keine Entw. von H_2 statt. Die Maceration war nach 4 Tagen beendet, während sie unter n. Bedingungen 8—10 Tage beansprucht; bei 19,5° konnte die Maceration in 25 Stdn. durchgeführt werden. Auch die die Methantanks durch Überlauf verlassende Fl. mit sehr geringem Schlammgeh. war füt die Hanfmaceration sehr gut geeignet. (Trav. Comm. Recherches sur l'Épurat. Eaux d'Egout Moscou [russ.: Trudy Ssoweschtschanija po otschistke stotschnych wod] **1930**. Nr. 12. 128—33.) SCHÖNFELD.

D. D. Deshpande, *Motorsprit und Papier aus Reisstroh.* Wird Reisstroh mit Schwefelsäure in einer Menge von 5% vom Strohgewicht 1 Stde. auf 5 at erhitzt, so erhält man etwa 20% Zucker, der aber nur zum Teil alkoh. vergärbar ist; die A.-Ausbeute ist daher nur 3—5%. Der unvergärbare Zucker ist Xylose, er gibt mit Bacillus Acethoethylicus noch weitere 2% A. Der nicht hydrolysierte Teil des Strohs — rund 60% — kann direkt oder nach alkal. Weiterbehandlung gebleicht u. zu gutem Papier verarbeitet werden. Die Stoffausbeute ist ca. 40%. (Journ. Indian chem. Soc. Serie A **13**. 93—109. 21/3. 1930.) FRIEDEMANN.

E. Holtan, *Neuerungen in der Sulfitzellstoffindustrie in den beiden letzten Jahren.* Überblick über die wichtigsten Neuerungen u. Vorschläge bzgl. Säureherst., Kochung, Ablaugenverwertung, Bleichen, Betriebskontrolle. (Papir-Journalen **18**. 117—21. 14/6. 1930.) KRÜGER.

Naohiko Matsunami, *Über die Cellulosen verschiedener natürlicher Herkunft.* Zur Entscheidung der Frage der Identität der *Cellulose* aus verschiedenen Pflanzen stellt Vf. u. a. folgende Unterss. an: Analyse der rohen Fasern von Holzzellstoff, Ramie u. Kaoliangstengel (Andropogen sorghum), Best. von α- u. β-Cellulosegeh., Viscosität in Kupferamminlsg., W.-Geh., Kupfer- u. korr. Hydrolysierzahl, Pentosangeh., Aufnahme von Benzopurpurin u. Methylenblau aus den nach der Methode von CROSS u. BEVAN oder C. SCHMIDT gebleichten Fasern, den daraus gewonnenen α-Cellulosen u. der bei Einw. von W. bei 150° auf die α-Cellulosen erhaltenen unl. Anteile; Unters. der aus SCHWEITZER-Lsgg. der α-Cellulosen regenerierten Cellulosen, der mercerisierten bzw. acetylierten α-Cellulosen u. den daraus regenerierten Cellulosen; Aufnahme von *NaOH* durch die gebleichten Cellulosen u. die daraus hergestellten α-Cellulosen, Einw. von NaOH auf die gebleichten Cellulosen; Verh. verschiedener Prodd. gegen überhitztes W.; spezif. Drehungsvermögen der α-Cellulosen in SCHWEITZER-Lsg.; Best. der Geschwindigkeit der d-Glucosebldg. bei der Hydrolyse der α-Cellulosen u. der aus ihren SCHWEITZER-Lsgg. regenerierten Cellulosen mit konz. HCl nach WILLSTÄTTER u. ZECHMEISTER. Bzgl. der einzelnen Ergebnisse muß auf das umfangreiche Tabellenmaterial des Originals verwiesen werden. Vf. schließt, daß die $C_6H_{10}O_5$-Einheit im α-Cellulosemol. der verschiedenen α-Cellulosen chem. ident. ist: die α-Cellulosen aus Ramie, Zellstoff u. Kaoliang enthalten wahrscheinlich die Celluloseeinheit nicht in demselben Aggregationszustande. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. **13**. 175—227. Mai 1930.) KRÜGER.

D. L. Pellatt, *Rohstoffe für die Kunstseidenindustrie. Die Aufbewahrung von Schwefelkohlenstoff.* (Vgl C. **1930**. II. 1162.) Lagerung, Entnahme, Fortleitung zum Xanthogeniergefäß u. evtl. Wiedergewinnung des CS_2 in der Viscosefabrikation werden besprochen. (Rayon Record **4**. 837—39. 8/9. 1930.) KRÜGER.

Ernst Geiger, *Zur Kenntnis der Cellulosexanthogenate.* I. Mitt. In einer n. zusammengesetzten *Viscose* setzt sich der abgespaltene CS_2 etwa zu gleichen Teilen in Na_2CS_3 u. *Cellulosexanthogenat*gruppen um. Der sehr langsame Zerfall von Na_2CS_3 gemäß $Na_2CS_3 + 6NaOH = Na_2CO_3 + 3Na_2S + 3H_2O$ spielt in der Viscoselsg. prakt. kaum eine Rolle. Bei der Bldg. des Cellulosexanthogenats ist ein Gleichgewicht:

$$[C_6H_{10-y}O_5(CS\cdot SNa)_y]x \rightleftharpoons [C_6H_{10-y+z}O_5(CS\cdot SNa)_{y-z}]x + Zx(CS_2 + NaOH)$$

anzunehmen, das durch starke äußere Zugabe von CS_2 im Sinne einer Xanthogenierung in Lsg. nach links verschoben wird. So gelang die Herst. von Cellulosexanthogenaten

mit $1^1/_2$ Thiocarbonatgruppen pro Glucoserest, die sich weder durch gesätt. NaCl-Lsg., noch durch Eingießen in 96%ig. Methylalkohol abscheiden ließen; methylalkoh. Lsgg. gelatinieren in 1—2 Stdn. Sulfidierung einer Viscoselsg. auch durch Zugabe eines stark sulfidierten Cellulosexanthogenats. Nach kinet. Unterss. an Gemischen von verd. NaOH u. CS_2 verläuft die Bldg. von Na_2CS_3 über Dithiokohlensäure. Der Zerfall einer aus Baumwolle hergestellten Viscose wird verfolgt; eine Sulfitzellstoffviscose ergab für Zerfall u. Xanthogenierung in Lsg. dasselbe Ergebnis. Die 3 OH-Gruppen, die pro Diglucoserest in Rk. gebracht werden können, spalten die Sulfthiokohlensäuregruppen mit verschiedener Geschwindigkeit ab. Sulfidierung von Cellulosexanthogenatlsg. verschiedener NaOH-Konz. ergibt, daß die Xanthogenatbldg. nahezu ebenso schnell wie die Na_2CS_3-Bldg. verläuft u. proportional der Alkalikonz. zunimmt, wobei das Massenwirkungsgesetz annähernd erfüllt ist. Die schwach gelbe Farbe der alkal. Lsgg. der *Cellulosexanthogendisulfide* vertieft sich mit der Zeit zuerst u. blaßt dann unter Ausfallen eines fast weißen, nur noch wenig S enthaltenden Körpers ab. Anscheinend bilden sich beim Lösen in Alkalien sulfidierbare Alkoholatgruppen. Aus einem Disulfid mit 17,7% S konnte ein solches mit 29,6% S hergestellt werden. Eigg. dieser Disulfide dieselben wie der direkt erhaltenen, l. in Alkalien u. daraus durch Säuren gefällt, wobei ein Teil (ca. $^1/_3$) des S unter Bldg. alkaliunl. Prodd. abgespalten wird, unl. in organ. Lösungsmm., die alkal. Lsg. gibt mit Pb-Acetat einen rötlichen Nd. Beim Eingießen der alkal. Lsg. in essigsaure J-Lsg. wird pro CS_2 1 J verbraucht. Die Rkk. der Cellulosexanthogendisulfide lassen sich mit der von Cross u. Bevan angegebenen Formel schwer vereinbaren. Verss. über die Zerfallsgeschwindigkeit des Cellulosexanthogenats in NaOH-Lsgg. verschiedener Konz. zeigen, daß die NaOH-Konz. nur einen geringen Einfluß hat; das feste Salz zerfällt ebenfalls u. zwar in Cellulose, CS_2, Na_2CS_3 u. Na_2CO_3; die Dissoziation ist daher für den Zerfall kaum maßgebend. 6std. Sulfidierung von Alkalicellulose aus Baumwolle mit der doppelten Menge CS_2 bei 22° ergab, daß bei erschöpfender Sulfidierung techn. Alkalicellulose bis zu 1 Thiocarbonatgruppe pro Glucoserest eingeführt werden kann u. daß ca. $^1/_4$ des reagierenden CS_2 sich in Na_2CS_3 umsetzt; Umsetzungsgeschwindigkeit abhängig vom W.-Geh. u. vom Alter der Alkalicellulose.

Versuche. Die jodometr. Titration nach Jentgen u. ihre vorgeschlagenen Abänderungen geben besonders bei stark xanthogenierten Prodd. keine befriedigenden Resultate; konstante u. reproduzierbare Werte beim Einfließenlassen der verd. Viscose in mit Essigsäure angesäuerte J-Lsg. u. Rücktitration mit $Na_2S_2O_3$. — Herst. von Cellulosexanthogendisulfiden durch Oxydation einer verschieden lange gereiften Viscoselsg. (5,5% Cellulose, 6,55% NaOH) mit Jod in Essigsäurelsg., Waschen des Nd. mit W., A. u. Ä., Trocknen im Vakuum u. Extraktion mit CS_2. Disulfid mit 16,84% S aus der frischen Lsg.: schwach gelbliches, in Alkalien l. Pulver. Disulfide mit 10,88% u. 9,13% S aus der bis zum Salzpunkt 13% bzw. 4% gereiften Viscose. Disulfid mit 32,10% S durch 6std. Schütteln von 500 g der ungereiften Viscose mit 75 ccm 20%ig. NaOH u. 50 g CS_2 bei 20°, Eingießen der (1 : 20 verd.) Viscoselsg. (I) in J-Essigsäure-Lsg., tief gelber Nd. — *Cellulosexanthogensaures Na*: Beim Eingießen der vorstehend erhaltenen Viscoselsg. (I) in 96%ig. Methylalkohol kein Nd., nach ca. 1 Stde. Gelatinierung. Durch Zusatz von etwas A. zu der Lsg. von 50 g Viscose in 150 g Methylalkohol Na-Salz in gut filtrierbarer Form abgeschieden; nach viermaligem Quellen in Methylalkohol u. Auspressen, Waschen mit Ä. u. Trocknen über P_2O_5 im Vakuum grünlich-weißes Pulver; 27,1% S; 9,9% Na; 58,0% Cellulose; sll. in W., Schwermetallsalze fällen aus dieser Lsg. wl. gefärbte Ndd.; in wss. Lsg. u. in fester Form unter Gelbwerden u. Verlust der Löslichkeit in W. u. Alkalien Zers. Das zers. Salz enthält etwas Na_2CS_3, viel Na_2CO_3 u. Cellulose. — *Cellulosexanthogensäuremethylester*: 50 g der Viscoselsg. (I) in 800 ccm 3%ig. NaOH lösen, 30 g Dimethylsulfat zugeben, umschütteln; nach 10 Sek. Grünfärbung u. Abscheidung eines grünen Nd.; nach 10 Min. filtrieren, mit W. neutral waschen, dann mit A. u. Ä., worin mitausgefallenes Dimethyltrithiocarbonat sll. ist. Weißes, geruchloses Pulver, S 15,40%. Durch die Methylierung wird also mehr als die Hälfte des ursprünglich im Cellulosexanthogenat vorhandenen S abgespalten. — Xanthogenierung von Disulfiden in alkal. Lsg.: 5 g Disulfid mit 17,7% S in 150 ccm 8%ig. NaOH lösen, mit 50 g CS_2 5 Stdn. schütteln, die über dem CS_2 stehende Lsg. in essigsaure J-Lsg. eingießen; tiefgelber Nd., mit W., A. u. Ä. waschen, mit CS_2 extrahieren. S 29,66%; H 3,69%; C 34,06%. Die Disulfide sind sll. in verd. Alkalien, NH_3, N-, K- u. NH_4-Sulfidlsgg. (Helv. chim. Acta **13**. 281—303. 2/5. 1930. Emmenbrücke, Soc. de la Viscose Suisse.) Krüger.

A. J. Hall, *Das Eindringen von Farbstoffen beim Viscosefilm. Ein neuer Einblick in den Einfluß der Mizellarstruktur.* Die seitlichen Kräfte zwischen den Mizellen in *Viscose*fasern sind geringer als diejenigen zwischen den Enden der Mizellen; beim Benetzen mit W. war die mittlere Zunahme des Durchmessers ca. 35%, die Längenzunahme nur ca. 2%. Beim Färben mit direkten Farbstoffen können wahrscheinlich die Farbstoffteilchen erst in die Faser eintreten, wenn durch die Quellwrkg. von W. der Raum zwischen den Mizellketten vergrößert ist; die Farbstoffteilchen treten zwischen die Mizellketten, nicht zwischen die Mizellen einer Kette, werden von der Mizelloberfläche angezogen u. schließlich durch chem. Kräfte dort festgehalten. Werden Viscosefilme, in denen die Mizellen entsprechend der Austrittsrichtung bei der Fabrikation weitgehend orientiert sind, während des Färbens 1. in der Richtung gedehnt, daß die Mizellketten mechan. getrennt, 2. in der Richtung gedehnt, daß die Mizellketten näher aneinander kommen, so ist bei 1. die Anfärbung durch Chlorazol Echtrot K, Baumwollgelb CH, Chlorazol Echt Helio BK u. Chlorazol Himmelblau FF gegenüber ungedehnt gefärbtem Film erhöht, bei 2. erniedrigt; Verlängerung bei der Quellung in W. (Belastung wie bei den Färbeverss.) bei 1. größer als bei 2. Die indirekte Dehnung beim Eindringen von W. ist ebenfalls in der einen Richtung erheblich größer als in der anderen. (Rayon Record **4**. 849—51. 8/9. 1930.) Krüger.

—, *Eine schnell bereitete Kupfer-Celluloselösung.* Eine zum Spinnen geeignete Lsg. von *Cellulose* in *Kupferammin* wird leicht unter Modifikation des Verf. von Follet u. Ditzler (E. P. 22 753 [1907]) auf folgende Weise erhalten: Auflösen von 50 g Kupfersulfat in 100 ccm w. W., Zusatz von NH_3 (D. 0,880), bis eine klare, von überschüssigem NH_3 freie Lsg. entsteht, abkühlen, mit k. W. auf 150 ccm auffüllen, im Becherglas kurze Zeit mit 10—15 g Cellulose verrühren, allmählich 125 ccm einer Lsg. mit 100 ccm NH_3 (0,880) u. 25 ccm wss. NaOH (480 g/l NaOH) zugeben; nach ca. $^1/_2$std. Rühren ist alle Cellulose gel. — Für Viscositätsbestst. ist das obige Gemisch der Kupferammin- u. ammoniakal. NaOH-Lsg. nicht genügend stabil. Für Viscositätsmessungen zu 150 ccm Kupferamminlsg. 300 ccm einer Lsg. mit 280 ccm NH_3 (D. 0,880) u. 20 ccm wss. NaOH (480 g/l) zusetzen; dieses Gemisch ist, gut verschlossen aufbewahrt, ziemlich haltbar u. gibt mit der käuflichen Kupferstandardlsg. befriedigend übereinstimmende Werte. (Rayon Record **4**. 851. 8/9. 1930.) Krüger.

H. Mark, *Die Verwendung von Röntgenstrahlen im Dienst der Faserforschung.* (Jentgen's artificial Silk Rev. **2**. 196—202. Juli 1930. — C. **1930**. II. 1163.) Krüger.

Merle B. Shaw, George W. Bicking und **Leo W. Snyder**, *Die Herstellung von Tafeln zur Faserprüfung.* (Bureau Standards Journ. Res. **5**. 105—14. Juli 1930. — C. **1930**. II. 652.) Friedemann.

D. D. Deshpande, *Bestimmung von Pentosen und Pentosanen nach verschiedenen Methoden.* Die verschiedenen Methoden zur Abscheidung u. Best. des Furfurols wurden durchgeprüft u. gefunden, daß die Dest. mit 12%ig. HCl nach Tollens u. die Best. des Furfurols nach der Brom-Methode von Powell u. Whittekar die besten Resultate zur Best. von Pentosen u. Pentosanen ergeben. (Journ. Indian chem. Soc. Serie A **13**. 110—12. 21/3. 1930.) Friedemann.

John Campbell, *Bestimmung der Qualität von Holzschliff.* (Paper Trade Journ. **91**. Nr. 10. 68—69. 4/9. 1930. — C. **1930**. II. 1163.) Friedemann.

Heinrich Hawlik, *Schnellbestimmung des Cellulosegehaltes von Viscose.* Der in üblicher Weise fixierte Cellulosefilm wird mit Bichromat-H_2SO_4-Lsg. versetzt u. deren Überschuß mit Mohrschem Salz zurücktitriert. (Chem.-Ztg. **54**. 755. 27/9. 1930.) H. Schmidt.

A. J. Hall, *Gespannte Viscosefäden.* Nach Unterss. des Vfs. ist eine Lsg. von 1% $AgNO_3$, 4% $Na_2S_2O_3$ u. 4% NaOH ebenso zum Nachweis von überdehnten bzw. gestreckten Cellulosefasern zu benutzen, wie nach W. Harrison (Journ. Soc. Dyers and Col. **28** [1912]. 359) zum Nachweis von Oxycellulose. (Rayon Record **4**. 1001—03. 19/9. 1930.) H. Schmidt.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Rudolf Engelhardt**, Leverkusen), *Verfahren zum Unentflammbarmachen brennbarer Stoffe* nach Patent 503673, dad. gek., daß an Stelle der Anilide der phosphorigen oder Phosphorsäure halogenhaltige aromat. Ester dieser Säuren oder deren S-Verbb. verwendet werden. — Papier- oder baumwollumsponnene Drähte werden bei etwa 120° durch geschmolzenes *Trichlorphenylphosphit* gezogen u. hiernach der anhaftende Überschuß abgestreift oder abgeschleudert. — Eine Lsg. von gleichen Teilen *Dichlorphenylphosphit* u. Tetrachlor-

äthylen wird auf die unbrennbar zu machenden Stoffe, z. B. auf eine Wandbespannung, aufgespritzt. Als weitere Beispiele sind genannt *m-* u. *o-Dichlorphenylphosphit, Tri-p-chlorphenylsulfophosphit, Chlornaphthylphosphit* u. *Tri-p-chlorphenylsulfophosphat.* (**D. R. P. 507 104** Kl. 55f vom 3/5. 1927, ausg. 12/9. 1930. **Zus. zu D. R. P. 503 673; C. 1930. II. 2082.**) M. F. Müller.

Fernand Chabert, Frankreich (Bouches du Rhône), *Imprägnieren von verarbeiteten oder nicht verarbeiteten Textilfasern.* Die Fasern werden unsortiert mit einer homogenen Lsg., bestehend aus einem in Bzn. gel. indifferenten Kunstharz, wie Cumaron, u. einem Fettkörper, wie hydriertem Fischtran, getränkt, abgequetscht u. getrocknet. Zur Erhöhung der Homogenität können der Lsg. noch Ketone zugesetzt werden. Das abgequetschte Lösungsm. kann wieder verwendet werden. Die imprägnierten Stoffe sind wasserdicht u. so elast., daß sie beim Biegen nicht brechen. (**F. P. 683 946** vom 26/10. 1929, ausg. 19/6. 1930.) Schmedes.

Anton Sorensen, Astoria, V. St. A., *Imprägnierungsprozeß.* Zum Imprägnieren von *Fischnetzen* u. dgl. taucht man die Gegenstände in eine wasserabstoßende Fl. wie *Öl, Paraffin, Wachs* u. dgl. unter Einw. von Hitze u. Druck. (**A. P. 1 761 500** vom 1/6. 1926, ausg. 3/6. 1930.) Schütz.

E. F. Houghton & Co., Philadelphia, Pennsylvanien, übert. von: **George W. Pressell**, Philadelphia, Pennsylvanien, *Vorbereiten von Rohbaumwolle für die Spinnerei.* Man behandelt die Rohfaser während ihrer mechan. Zurichtung mit einer wss. Emulsion, die aus Mineralöl, fettem Öl, sulfuriertem Pflanzenöl, Seife u. Glycerin besteht. (**A. P. 1 771 347** vom 8/4. 1927, ausg. 22/7. 1930.) Engeroff.

E. F. Houghton & Co. und **George James Edwards**, England, *Vorbereiten von Rohbaumwolle für die Spinnerei.* Man behandelt die Baumwolle mit einem Gemisch von *Mineralöl* u. Nichtmineralöl, wobei der Anteil Mineralöl überwiegt. Beispiel: 2% Olivenöl, 2,2% Türkischrotöl, 1,125% Ölsäure, 3,25% Glycerin, 8,125% Seife, 82,25% Mineralöl. (**E. P. 325 938** vom 5/1. 1929, ausg. 27/3. 1930.) Engeroff.

Mfg. Improvement Corp., Boston, Massachusetts, übert. von: **Charles A. Brown**, Salem, und **Gustavus J. Esselen jr.**, Swampscott, Massachusetts, *Vorbehandeln von Wolle für die textile Weiterverarbeitung.* Man bearbeitet die gereinigte u. gewaschene Faser mit einer mechan. stabilisierten Öl-Wasseremulsion. Die Emulsion besteht aus etwa 60% pflanzlichem Öl u. 40% W. Kleine Mengen Seife können zugefügt werden. (**A. P. 1 749 410** vom 23/7. 1927, ausg. 4/3. 1930.) Engeroff.

Guillaume Jean Martin Steins und **Richard Henri Martin Steins**, Brüssel, Belgien, *Entfernen der mittels Teerölen auf Wolle aufgebrachten Bezeichnungen.* Man taucht die Wolle in einen Dampfkochbehälter, der Teeröle von einem Kp., der über 100° liegt, enthält. Behandlungstemp. liegt zwischen 30 u. 70°. Sobald die aus Teer bestehenden Bezeichnungen verschwunden sind, wird die Wolle nach dem Herausnehmen aus dem Teerölbehälter mit flüchtigen Lösungsmm. nachbehandelt. (**A. P. 1 754 338** vom 13/8. 1927, ausg. 15/4. 1930. Blg. Prior. 18/8. 1926.) Engeroff.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Mischgewebe*, bestehend aus Wolle u. *Cellulosemischestern* der HNO_3- u. einer niedrigen Fettsäure, wie Ameisen-, Essig- oder Propionsäure. Die Mischester sind beständig gegen sd. W. u. Carbonisierungsmittel, so daß ein Mischgewebe, das beispielsweise aus 70 Teilen Wolle u. 30 Teilen Kunstfäden aus Cellulosemischestern, die ca. 1—2% N u. 54% Essigsäure enthalten, besteht, mit einer $AlCl_3$-Lsg. von 7 Bé bei 95° carbonisiert u. in einem kochenden Bade gefärbt werden kann, ohne daß eine Schädigung der Kunstfäden eintritt. (**F. P. 682 084** vom 20/9. 1929, ausg. 22/5. 1930. D. Prior. 22/9. 1928.) Schmedes.

Emile Auphan, Frankreich, *Entfärbung von Seetang oder ähnlichen Seepflanzen* unter Verwendung einer wss. Lsg. von $CaCl_2$ u. Kalk, der HCl oder H_2SO_4 zugesetzt worden ist. — Z. B. werden 500 g Kalk u. 90 Centigramm HCl (30%ig.) in 350 Liter W. gel. u. damit das Material k. behandelt. (**F. P. 684 917** vom 15/2. 1929, ausg. 2/7. 1930.) M. F. Müller.

Puget Sound Pulp and Timber Co., Everett, Washington, übert. von: **Ossian Anderson**, Tumwater, Wash., *Herstellung von trocknem Papierstoff.* Der feuchte Papierstoff wird zunächst auf 35—40% W.-Geh. zwischen Walzen abgepreßt, dann zerfasert u. getrocknet. An Hand zahlreicher Abbildungen ist die Apparatur beschrieben. (**A. P. 1 774 309** vom 18/3. 1929, ausg. 26/8. 1930.) M. F. Müller.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Behandeln von Papierbahnen* auf der Papiermaschine in noch nicht ganz trocknem Zustande mit

Farbstoffen oder Chemikalien durch Auftragen derselben aus zahlreichen kleinen Öffnungen. An Hand von Abbildungen ist der mechan. Gang des Verf. beschrieben. (**Holl. P. 21 962** vom 19/3. 1928, ausg. 16/6. 1930. D. Prior. 19/3. 1927.) M. F. Mü.

Daniel Manson Sutherland jr., Trenton, N. J., *Verfahren zur Herstellung von Papiergegenständen*, wie Papprohren für elektr. Konduktoren u. anderen geformten Stücken, unter Verwendung von mehreren getrockneten Papierschichten, von denen jede wenigstens 60% eines wasserfesten Bindemittels vom F. 120° u. höher enthält. Die Papierschichten werden mit einem tiefer schm. Bindemittel verbunden u. durch Heißverpressen vereinigt. (**A. P. 1 772 968** vom 30/7. 1926, ausg. 12/8. 1930.) M. F. Mü.

General Rubber Co., New York, übert. von: **Reed P. Rose**, Jackson Heights, und **Harold E. Cude**, Floral Parl, N. *Y.*, *Herstellung von mit Kautschuk imprägniertem Papier* durch Verrühren von Papierbrei mit einer l. Stärke als Schutzkolloid, durch darauffolgenden Zusatz einer Kautschuk-Latex-Dispersion zu dem alkal. gemachten Brei u. durch Niederschlagen des Kautschuks auf der Faser u. Verarbeitung des Faserbreies auf Papier. (**A. P. 1 773 201** vom 18/12. 1926, ausg. 19/8. 1930.) M. F. Mü.

Karl Mey, Berlin (Erfinder: **Carl Müller**, Berlin-Charlottenburg), *Verfahren zur Herstellung von metallisiertem Papier oder Gewebe* durch elektrolyt. Niederschlagen eines dünnen Metallüberzuges auf einer geeigneten Unterlage u. Abziehen desselben mittels der daran durch ein Bindemittel befestigten Papier- oder Gewebeschicht, dad. gek., daß das Bindemittel mit einem in sehr feiner Verteilung befindlichen festen Zusatzstoff versetzt wird. Die Farbe des festen Zusatzstoffes zum Bindemittel stimmt mit der Farbe des Metallnd. überein oder ist ihr ähnlich. Der Zusatzstoff zu dem Bindemittel besteht aus dispersem Metall oder Metalloxyd. (**D. R. P. 505 995** Kl. 55f vom 5/6. 1928, ausg. 1/9. 1930.) M. F. Müller.

Webster E. Byron Baker, Brooklyn, N. Y., *Herstellung von Sulfitcellulose.* Vor dem Verkochen der Cellulose mit Sulfitlsg. wird dieselbe mit verd. Alkalilsg. bei niedriger Temp. behandelt, die nach beendeter Einw. durch Vakuum abgesaugt wird. Dadurch wird das α-Lignin in der Bisulfitlsg. unl. gemacht. (**A. P. 1 773 419** vom 3/6. 1926, ausg. 19/8. 1930.) M. F. Müller.

Brown Co., übert. von: **George A. Richter**, Berlin, New Hampshire, *Herstellung von α-cellulosereichem Zellstoff* aus rohem Zellstoff durch Behandlung bei Zimmertemp. mit einer Lsg. eines Bleichmittels, z. B. Na_2O_2, NaOCl, $Ca(OCl)_2$, u. Natronlauge, u. darauf durch Kochen in derselben Lsg., die dabei noch ca. 6—7% Na_2O_2 u. 2—3% NaOH enthält. (**A. P. 1 774 403** vom 16/9. 1926, ausg. 26/8. 1930.) M. F. Müller.

Brown Co., übert. von: **George A. Richter**, Berlin, New Hampshire, *Herstellung von Cellulose mit hohem α-Cellulosegehalt* aus Natronzellstoff durch Behandlung mit einer Bleichlauge, welche 5 bis 20% einer 35%ig. $Ca(OCl)_2$-Lsg. u. 100 bis 175% NaOH auf den trocknen Zellstoff berechnet enthält. Das Prod. besteht aus 93 bis 97% α-Cellulose. (**A. P. 1 773 320** vom 25/11. 1925, ausg. 19/8. 1930.) M. F. Mü.

Brown Co., Berlin und New Hampshire, übert. von: **Milton O. Schur** und **Royal H. Rasch**, Berlin und New Hampshire, *Cellulosederivate aus einer Cellulosefaser von hohem Gehalt an α-Cellulose.* Man behandelt Cellulosefaser mit NaOH von Mercerisierstärke, dem man eine kleine Menge eines Oxydationsmittels zugefügt hat. Nach dem Entfernen dieser Behandlungsfl. erfolgt die Weiterverarbeitung der Faser auf Cellulosederivv. oder Celluloseprodd., wie *künstliche Seide, Filme, Lacke.* (**A. P. 1 749 003** vom 5/1. 1927, ausg. 4/3. 1930.) Engeroff.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Paul C. Seel**, Rochester, V. St. A., *Verfahren zum Herabsetzen der Viscosität von Nitrocellulosolösungen.* Man kocht *Nitrocellulose* in *wss.* Lsg. unter hohem Druck u. Temp.-Bedingungen über 8 Stdn., wobei während des Verf. W.-Dampf unter Druck u. alkal. Mittel zwecks Neutralisierens der bei dem Verf. auftretenden sauren Prodd. eingeleitet werden. (**A. P. 1 757 481** vom 6/11. 1926, ausg. 6/5. 1930.) Schütz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Nitroacetylcellulose.* Man acetyliert in einem Arbeitsgang mit CH_3CO_2H, $(CH_3CO)_2O$ in Ggw. von Salzen der NHO_3 u. schwachen anorgan. oder organ. Basen unter Zugabe geringer Mengen von Mineralsäure. (**F. P. 681 754** vom 13/9. 1929, ausg. 19/5. 1930. D. Prior. 19/9. 1928.) Eng.

U. S. Industrial Alcohol Co., Amerika, *Acetylieren von Cellulose in Gegenwart flüssiger schwefeliger Säure.* Man läßt auf die Cellulose in einem geschlossenen Kessel das Acetylierungsmittel, fl. SO_2 u. einen Katalysator einwirken u. führt gleichzeitig ein wss. Medium, z. B. W., wss. Alkohol, wss. CH_3CO_2H, wss. A., ein. (**E. P. 329 718** vom 22/1. 1929, ausg. 19/6. 1930. A. Prior. 24/2. 1928.) Engeroff.

Eastman Kodak Co., New York, übert. von: **Cyrill J. Staud**, New York, *Gewinnung von Celluloseacetat in Pulverform durch Zerstäuben von Celluloseacetatlösungen* unter Rückgewinnung der Lösungsmm. Man l. das Celluloseacetat in CH_3CO_2H u. einer Fl., die mit der Säure mischbar u. in hohem Maße flüchtig ist, z. B. in *Äthylendichlorid*, u. zerstäubt die Lsg. in einem Raum, der ein gasförmiges Trockenmittel, z. B. h. Luft, enthält. Man erhält das Celluloseacetat als Pulver, das eine rauhe Oberfläche besitzt u. in hohem Maße von Fl. durchdrungen werden kann. (**A. P. 1 762 937** vom 2/3. 1928, ausg. 10/6. 1930.) Engeroff.

E. I. du Pont de Nemours, Amerika, *Herstellung von Celluloseäthern.* Die Cellulose wird zuerst gemahlen u. danach in ein Gemisch, das Alkali u. eine inerte u. nicht verätherbare Fl., z. B. Bzl., enthält, eingetragen u. innig durchgemischt. Darauf wird die so vorbehandelte Cellulose alkyliert. (**E. P. 311 697** vom 8/3. 1929, ausg. 10/7. 1929. A. Prior. 14/5. 1928.) Engeroff.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung vollständig löslicher Holzäther.* Man bereitet, z. B. aus Fichtenholz in Form von Sägemehl, in bekannter Weise einen *Celluloseäther* u. behandelt ihn in saurer oder neutraler Lsg. mit *Chlordioxyd.* (**E. P. 330 011** vom 5/3. 1929, ausg. 26/6. 1930.) Engeroff.

Allègre, Mondon & Cie., Frankreich, *Kunstseide, Filme, Häutchen aus Cellulose mit mattem Glanz.* Man fügt zu den zu verspinnenden Celluloselsgg. Leicht-, Mittel- oder Schweröle, Lösungsmm. u. alle Stoffe, die unmittelbar aus Öl, tier. oder pflanzlichem Öl, Ölharzen, *natürlichen* oder *künstlichen Harzen* extrahiert werden, allein oder in Gemischen. Der Mattierungsprozeß ist in weiten Grenzen regelbar. (**F. P. 679 759** vom 29/12. 1928, ausg. 17/4. 1930.) Engeroff.

British Celanese Ltd., London, **J. F. Briggs** und **R. P. Roberts**, Spondon b. Derby, *Kunstseide aus Cellulosederivaten nach dem Trockenspinnverfahren.* Man spinnt in eine Zelle, in die ein Verdampfungsmittel u. zwar in der Nähe der Spinndüse eingeführt wird. Das Verdampfungsmittel enthält eine gewisse Menge Lösungsmitteldampf oder andere Dämpfe. Eine geeignete Vorr. zur Durchführung des Verf. wird beschrieben. (**E. P. 325 233** vom 13/8. 1928, ausg. 13/3. 1930.) Engeroff.

Henry Dreyfus, London, *Kunstseide aus Cellulosederivaten nach dem Trockenspinnverfahren.* (**F. P. 679 618** vom 31/7. 1929, ausg. 15/4. 1930. E. Prior. 13/8. 1928. — Vorst. Ref.) Engeroff.

Franz Steimmig und **Erste Böhmische Kunstseidefabrik Akt.-Ges.**, Tschechoslowakei, *Herstellung einer, insbesondere für die Weiterverarbeitung auf Kunstseide geeigneten Viscose.* Man fügt zur Viscose einerseits die Fällung fördende organ. Stoffe, die auch gleichzeitig die Oxydation von H_2S vermindern, wie z. B. *mehrwertige Alkohole, Zucker* u. Zucker enthaltende Stoffe u. andererseits reifungshemmende Stoffe, wie z. B. *Sulfite, Amide, Imide, Harnstoff, Guanidin.* (**E. P. 332 628** vom 28/2. 1929, ausg. 21/8. 1930.) Engeroff.

Baker Perkins Co. Inc., New York, übert. von: **Richard Thurm** und **Eugene Schmierer**, Saginaw, Michigan, *Vorrichtung zum Auflösen von Cellulosexanthogenat*, im wesentlichen bestehend aus einem zylindr. oben offenen Kessel, der mit einem besonders geeigneten Rührwerk ausgerüstet ist. Letzteres ist in einem rohrartigen Stutzen angeordnet u. bewirkt hierdurch einen außerordentlich schnellen Umlauf des Beschickungsgutes. (**A. P. 1 763 379** vom 29/11. 1926, ausg. 10/6. 1930.) Engeroff.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Verbesserung von färberischen Eigenschaften von gut orientierter Viscoseseide.* Man behandelt die frisch gesponnenen, noch nassen Fäden mit *Kupferoxydammoniak*lsgg., die kein freies Alkali enthalten. Die Behandlungsfl. kann auch noch Cellulose gel. enthalten. Anschließend werden die Fäden gesäuert. Die so bearbeiteten Fäden zeigen Naturseideglanz. (**E. P. 331 612** vom 22/4. 1929, ausg. 31/7. 1930.) Engeroff.

Sydney George Barker, und **British Research Association for the Woollen and Worsted Industries**, England, *Künstliche Wolle.* Man verwendet eine Spinndüse, die man eine hin u. hergehende Bewegung ausführen läßt, die verursacht wird durch 2 period. wirkende Kräfte. Diese einfachen harmon. rechtwinkelig wirkenden Bewegungen veranlassen den Pendelgang der Düse. (**E. P. 332 353** vom 10/6. 1929, ausg. 14/8. 1930.) Engeroff.

Ernst Berl, Darmstadt, *Verfahren zum Trockenspinnen von Kunstseide*, dad. gek., daß die Spinnzelle an zwei oder mehr übereinanderliegenden Stellen einander gegenüberliegende Eintritts- u. Austrittsöffnungen für den Trockengasstrom besitzt, so daß der Trockengasstrom an diesen Stellen rechtwinkelig zur Fadenlaufrichtung an den Fäden

vorübergeführt wird. (**D. R. P. 506 975** Kl. 29a vom 25/3. 1928 ausg. 11/9. 1930.) Engeroff.

Maschinenfabriken Tillm. Gerber Söhne & Gebr. Wansleben, Krefeld, *Verfahren und Vorrichtung zum Naßbehandeln von Garnen, insbesondere Kunstseide*, wobei die Garnsträhne auf Stäbe oder Walzen aufgehängt werden u. nacheinander unter Berieselungskästen zum Entschwefeln, Bleichen, Säuern, Seifen usw. vorbeigeführt werden, dad. gek., daß die Garnsträhne beim Berieseln gleichzeitig in einem mit der betreffenden Behandlungsfl. gefüllten Bad umgezogen u. selbsttätig durch eine Überführungskette von einem Bad in das nächstfolgende übergehoben werden. — Vier weitere Ansprüche beschreiben verfahrensgemäße Vorr. (**D. R. P. 506 978** Kl. 29a vom 7/4. 1929, ausg. 11/9. 1930.) Engeroff.

Du Pont Cellophane Co. Inc., Amerika, *Folien, Häutchen aus regenerierter Cellulose*, die in beträchtlichem Maße feuchtigkeitsfest sind. Man überzieht diese Gebilde zunächst mit einer Schicht hydrolysierter *Gelatine*, die gegebenenfalls noch gehärtet wird u. danach mit einem Lack, der ein Cellulosederiv., Wachs, Harz u. Weichmachungsmittel enthält. (**F. P. 679 885** vom 5/8. 1929, ausg. 18/4. 1930. A. Prior. 1/9. 1928.) Engeroff.

Gennady Frenkel, London, *Folien und Filme aus Cellulosederivaten*. Die Gebilde enthalten mindestens eine Metallfolie, die von zwei Folien aus Cellulosederivv. auf beiden Seiten eingeschlossen ist. Derart bereitete Filme laden sich elektr. nicht auf, da die erzeugte stat. Elektrizität sofort in das Innere des Filmes abgeleitet wird. (**E. P. 332 256** vom 18/2. 1929, ausg. 14/8. 1930.) Engeroff.

Celluloid Corp., übert. von: **S. H. Sturns** und **P. G. F. Walsh**, Amerika, *Herstellung von Filmen und Folien aus Cellulosederivatlösungen*. Man bewerkstelligt das Ausspritzen bzw. das Aufgießen der Lsgg. bei erhöhter Temp. in einem Raum, der unter erhöhtem Druck steht. (**E. P. 310 540** vom 26/4. 1929, Auszug veröff. 19/6. 1929. A. Prior. 27/4. 1928.) Engeroff.

Gennady Frenkel, England, *Herstellung einer Überbringeroberfläche für Vorrichtungen zur Bereitung von dünnen Filmen oder Folien*. Man läßt einen Stoff auf den Former (Trommel oder Band) auflaufen, um eine Unterlage zu bilden. Auf diese schlägt man ein Metall nieder u. erhält dadurch eine metallene, weiche hochpolierte Unterlage für die Aufnahme der Film- oder Folienlsg. (**E. P. 332 254** vom 18/2. 1929, ausg. 14/8. 1930.) Engeroff.

Carleton Ellis, Montclair, New Jersey, *Film*, dad. gek., daß er aus einer Pigmentschicht u. einer durchscheinenden Schicht, die aus Nitrocellulose u. einem künstlichen Harz besteht, zusammengesetzt ist. Zweckmäßig verwendet man Harze vom Öl-Phthalsäure-Glycerin-Typ. (**A. P. 1 773 974** vom 23/9. 1926, ausg. 26/8. 1930.) Eng.

Eastman Kodak Co., New York, übert. von: **Stewart J. Carroll**, New York, *Filme aus Celluloseäthern*, dad. gek., daß man der Filmmasse Mono- oder Polybromsubstitutionsprodd. von *Naphthalinen, Anthracenen* oder ihren Homologen zufügt. Vorzugsweise verwendet man *1-Bromnaphthalin*. Die Entflammbarkeit dieser Celluloseätherfilme ist wesentlich herabgesetzt. Sie sind wasserfest u. werden von den üblichen photograph. Bädern nicht angegriffen. (**A. P. 1 763 035** vom 9/8. 1926, ausg. 10/6. 1930.) Engeroff.

Eastman Kodak Co., New York, übert. von: **Stewart J. Carroll**, New York, *Celluloseätherfilme*, dad. gek., daß sie aus einer M. geformt werden, die auf 100 Teile wasserunl. Alkylcellulose 5—50 Gewichtsteile *Äthylenglykoldiacetat* enthält. (**A. P. 1 735 156** vom 7/10. 1925, ausg. 12/11. 1929.) Engeroff.

British Celanese Ltd., London, **W. A. Dickie** und **P. F. C. Sowter**, Spondon b. Derby, *Fäden und Filme aus Celluloseestern*. Man bewirkt eine gleichmäßige Verseifung der Gebilde, wenn man diese Behandlung ununterbrochen im Laufe des Herstellungsprozesses vornimmt, gleichgültig ob „trocken" oder „naß" gesponnen wird. Die Behandlung erfolgt, solange die Fäden noch gequollen sind u. Lösungsm. mit sich führen. Als Verseifungsmittel verwendet man Ätzalkali u. NH_3. Zweckmäßig bewerkstelligt man nur eine unvollkommene Verseifung mit wss. oder alkoh. Alkalilauge von etwa 2,5%. (**E. P. 330 950** vom 18/1. 1929, ausg. 17/7. 1930.) Engeroff.

British Celanese Ltd., London, übert. von: **C. Dreyfus**, Amerika, und **W. Whitehead**, *Künstliche Fäden, Filme aus Cellulosederivaten* nach dem Trockenspinnverfahren. Man verwendet ein Lösungsm.-Gemisch, das Methylalkohol, z. B. 2—5% oder mehr u. wenigstens 70% Aceton enthält. Die Konz. der niedrig viscosen Spinnlsg. beträgt

etwa 25%. Die Spinntemp. liegt zwischen 50—55. (E. P. **310 046** vom 18/4. 1929, Auszug veröff. 12/6. 1929. A. Prior. 21/4. 1928. F. P. **673 483** vom 17/4. 1929, ausg. 15/1. 1930. A. Prior. 21/4. 1928.) ENGEROFF.

British Celanese Ltd., London, übert. von: **G. Schneider**, New Jersey, *Plastische Massen, Filme, Lacke, Kunstseide aus Cellulosederivaten*, gek. durch die Verwendung von Alkyläthern acidylierter *Aminophenole* als Lösungs- u. Weichmachungsmittel. Beispiel: *Acetyl-o-anisidin, Acetylphenetidin.* (E. P. **312 606** vom 10/5. 1929, Auszug veröff. 24/7. 1929. Prior. 28/5. 1928.) ENGEROFF.

British Celanese Ltd., London, übert. von: **G. Schneider**, New Jersey, *Plastische Massen, Filme, Lacke, Kunstseide aus Cellulosederivaten.* Als Lösungs- u. Weichmachungsmittel verwendet man die Acidylderivv. von *halogenierten Aminen*, die die Entflammbarkeit der Cellulosederivv. herabsetzen. Beispiel: *Acetyl-, Propionyl-* oder *Butyryl-, Chlor-* oder *Bromaniline.* (E. P. **312 609** vom 27/5. 1929, Auszug veröff. 24/7. 1929. Prior. 28/5. 1928.) ENGEROFF.

British Celanese Ltd., London, *Plastische Massen, Filme, Lacke, Kunstseide aus Celluloseestern oder Äthern.* Man verwendet als Lösungsmm. u. Weichmachungsmittel einen oder mehrere Ester *aromat. Sulfonsäuren* von der allgemeinen Formel $R—SO_2—OR^1$, wobei R ein Arylradikal, R^1 eine Alkyl- oder Arylkohlenwasserstoffgruppe mit wenigstens 2 C-Atomen ist. Beispiel: Äthyl- u. Phenylester von *p-Toluolsulfonsäuren.* (E. P. **312688** vom 10/5. 1929, ausg. 24/7. 1929. A. Prior. 31/5. 1928.) ENGEROFF.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **W. E. Lawson**, Wilmington, Delaware, *Plastische Massen aus Cellulosederivaten*, gek. durch die Verwendung unsymmetr. Diaryläthane, z. B. *Diphenyläthan, Dinitrodiphenyläthan.* (E. P. **312 604** vom 3/4. 1929, Auszug veröff. 24/7. 1929. Prior. 28/5. 1928.) ENG.

Philip Carey Mftg. Co., Ohio, übert. von: **Albert C. Fischer**, Illinois, *Plastische Masse.* Man mischt *Bitumen, Blasasphalt* u. a. als Bindemittel gelöst oder erwärmt mit zerkleinerten *kautschuk*haltigen Pflanzen, wie *Guayule* evtl. unter Zusatz von Roh-, Alt- oder Regeneratkautschuk, Fullererde, Ton usw. sowie Fasern, Filz, Haaren u. verwendet als Baustoff für Fußböden, Dichtungsmaterial, Pflastersteine, Isoliermaterial usw. (A. P. **1 770 360** vom 7/11. 1927, ausg. 8/7. 1930.) PANKOW.

Emil Weinheim, New York, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung wasserdichter oder lederähnlicher Stoffe* durch Vereinigung mehrerer Bahnen aus Gewebe, Papier u. dgl. unter Verwendung einer Zwischenlage als Klebemittel, 1. dad. gek., daß die Spannung der einzelnen Stoffbahnen gleichmäßig so geregelt wird, daß an der Auflaufstelle alle Stoffbahnen gleiche Breite haben, ferner unter Aufrechterhaltung dieser Spannung u. genau gleicher Geschwindigkeit die Stoffbahnen vor dem Zusammenkleben mit Tränkungsmm. o. dgl. versehen u. dann erst unter Einfügung einer wasser- u. wetterfest machenden Schicht gegeneinander gepreßt werden. 2. Vorr. zur Durchführung des Verf. nach 1., dad. gek., daß jede der Stoffbahnen während des Eindringens u. Erstarrens der Tränkungs-M. zwischen Walzenpaaren dad. unter Spannung gehalten wird, daß je eine lose Walze mit gleichbleibender Kraft gegen die Gegenwalze gedrückt wird, wobei das letzte Walzenpaar zugleich zur Vereinigung der beiden Bahnen nach Einfügung einer klebend wirkenden Zwischenschicht dient. 3. Vorr. nach 2., dad. gek., daß alle auf den zu behändelnden Stoff einwirkenden Walzen mit derselben Umlaufsgeschwindigkeit angetrieben werden. Es werden Erzeugnisse von gleichmäßiger Beschaffenheit erhalten. (D. R. P. **505 884** Kl. 8 h vom 14/7. 1925, ausg. 28/8. 1930.) SCHMEDES.

Compagnie Lincrusta Walton Française & Loreid Réunis, Frankreich, *Kunstleder auf Celluloseestergrundlage.* Man bringt auf die Oberflächen eines aus Cellulose, z. B. Baumwolle, bestehenden Gewebes einen Celluloseester, den man durch die Einw. eines geeigneten Lösungsm. erweicht, um ein viscoses Kollodium zu erzeugen, das fest auf den Fäden haftet u. das man jetzt durch Bügeln in alle Krümmungen, Vertiefungen u. Poren des Gewebes verteilt. Schließlich trägt man noch auf eine oder beide Oberflächen einen Cellulosedecklack auf. (F. P. **677 378** vom 24/10. 1928, ausg. 7/3. 1930.) ENGEROFF.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Edouard Reisdorf, *Die Benzolkohlenwasserstoffe.* Schilderung der Gewinnung des Benzols u. der Bzl.-KW-stoffe an Hand von Abbildungen der Burbacher Anlage

sowie der wirtschaftlichen u. techn. Bedeutung dieser Prodd. Übersichtstafel. (Rev. techn. Luxembourgeoise **22**. 75—81. Juli-Aug. 1930. Burbach.) NAPHTALI.

H. Mallison, *Farbiges Carbolineum.* Schwierigkeit der Färbung, da Carbolineum selbst nicht lichtbeständig ist. Diese Schwierigkeiten sind überwunden worden, so daß jetzt farbiges, lasierendes Carbolineum im Handel ist, das allen Anforderungen genügt. (Farben-Chemiker **1930**. Nr. 1. 11—12. Okt.) KÖNIG.

L. Singer, *Herstellung von verflüssigtem Gas aus Naturgas und Destillationsgasen.* Kurze Übersicht der Literatur. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **27**. Nr. 15. Mineralöle **3**. 27—28. 10/8. 1930.) SCHÖNFELD.

Yoshio Tanaka und **Kenzo Fujisawa**, *Hochdruckhydrierung von Schieferöl.* I. Mitt. Schieferöl mit einem erheblichen Geh. an ungesätt. KW-stoffen wurde im Autoklav mit H_2 bis zu 280—290° erhitzt, dabei wurde Ni als Katalysator verwendet. Der ursprüngliche Druck des H_2 betrug 75 at, der erreichte Maximaldruck 140—150 at. Bei dieser Behandlung wurden merkliche Mengen H_2 von dem Schieferöl gebunden u. in günstigen Fällen 20 u. mehr % festes Paraffin gebildet. Die Pechmenge u. die Dest.-Verluste wurden erheblich vermindert, u. der Raffinationsverlust durch H_2SO_4 betrug weniger als $^1/_3$ des Verlustes, der bei dem unbehandelten Öl betrachtet wurde. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **33**. 42 B—43 B. Febr. 1930. Tokyo, Univ.) WRESCH.

J. v. Braun, *Neuere Forschungen auf dem Gebiete des Erdöls.* Vortrag. Die wirtschaftliche Bedeutung, die techn. u. insbesondere die chem. Entw. auf dem Gebiete des Erdöls wird aufgezeigt. In letzter Zeit gelang im Laboratorium des Vf. der Abbau der Naphthensäuren durch direkte Umsetzung mit N_3H nach F. K. SCHMIDT zu primären Aminen u. über die Alkohole dann weiter zu um ein C-Atom ärmeren Säuren. — Ferner wurde die in der Kerosinfraktion des rumän. Erdöls enthaltene monocycl. Naphthensäure $C_{10}H_{18}O_2$ zu dem gleichen Trimethylcyclopentanon abgebaut, das nach H. PRINGSHEIM im Holzgeistöl enthalten ist u. damit wohl zum ersten Male experimentell eine Brücke vom Erdöl zum Holz geschlagen. (Petroleum **26**. 913—19. 10/9. 1930.) NAPH.

Sedlaczek, *Das Cracken von Destillaten.* Ausführungen an Hand des Wortlauts von deutschen u. amerikan. Patenten bis zurück auf das Jahr 1886. (Erdöl u. Teer **6**. 431—32. 5/9. 1930.) NAPHTALI.

—, *Deutsche Heizölarten und deren Eigenschaften.* Zusammenfassende Angaben über den Heizwert u. die Elementarzus. der wichtigsten im Ölfeuerungsbetrieb verwendeten Teerölsorten. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **27**. Nr. 16. Mineralöle **3**. 29—30. 25/8. 1930.) SCHÖNFELD.

René Cordebas, *Graphit als Schmiermittel. Der kolloidale Graphit.* Abhandlung über die Verwendungsformen von Graphit als Schmiermittel, über Vorteile u. Nachteile techn. u. wirtschaftlicher Art der verschiedenen Schmierverf. mit Graphit u. Graphitemulsionen. (Moniteur Produits chim. **12**. Nr. 138. 7—13. 15/9. 1930.) JUNG.

George Granger Brown, **Charles L. Nickols** und **Paul Bigby**, *Flüchtigkeit von Kraftstoffen.* II. *Die zum Starten notwendige Flüchtigkeit.* (I. vgl. C. **1930**. II. 1930.) Während in früheren Arbeiten die Best. der Flüchtigkeit bearbeitet wurde, wird hier die motor. Auswrkg. erörtert. Die Anordnung der Apparatur wird genau beschrieben u. auf die Beziehung zur gewöhnlichen A.S.T.M.-Methoden hingewiesen. Kurven u. Tabellen im Original. (Ind. engin. Chem. **22**. 649—52. Juni 1930.) CONRAD.

Jarvis E. Miller und **George Granger Brown**, *Wirkliche Flüchtigkeit unter Fahrbedingungen.* III. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Änderung der Flüchtigkeit, wie sie den tatsächlichen Bedingungen entspricht, wird festgelegt u. gezeigt, daß man diese Daten aus der A.S.T.M.-Kurve bestimmen kann. (Ind. engin. Chem. **22**. 653—62. Juni 1930.) CONRAD.

Charles L. Nickols und **George Granger Brown**, *Beziehung zwischen atmosphärischen Bedingungen, Kraftstofflüchtigkeit und Motorleistung.* IV. (III. vgl. vorst. Ref.) Die Beziehung zwischen tatsächlicher Flüchtigkeit u. Motorleistung, insbesondere Beschleunigungsvermögen, wird gezeigt. Zur Beurteilung ist notwendig Kenntnis der Temp.-Verhältnisse, des Verhältnisses zwischen Brennstoff u. Luft während der Beschleunigungsperiode u. die Siedekurve des Kraftstoffes. Eingehende Kurven, Tabellen im Original. (Ind. engin. Chem. **22**. 662—71. Juni 1930.) CONRAD.

E. A. Clarke, **Hal B. Coats** und **George Granger Brown**, *Dampfdruck und Dampfblasenbildung.* V. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die Neigung der verschiedenen Kraftstoffe zur Bldg. von Dampfblasen, die in der Brennstoffzuleitung störend auftreten, wird besprochen u. der Dampfdruck als Maß für diese Eig. angegeben. Eine bequeme Methode wird in der Best. des 10%-Punktes gesehen u. die Beziehung angegeben.

Es wird auf den nahen Zusammenhang hingewiesen, der zwischen leichtem Starten u. Dampfblasenbldg. besteht, die eher durch konstruktive Änderung als durch die der Fabrikation vermieden wird. (Ind. engin. Chem. **22**. 672—80. Juni 1930.) CONRAD.

Wojciech Świętosławski, *Physikochemische Untersuchungen über spiritushaltige Motortreibmittel.* I. Es wurde die D. u. Acidität einiger A.-haltiger Motortreibmittel bestimmt. (Przemysl Chemiczny **14**. 337—38. 5/8. 1930.) SCHÖNFELD.

Wojciech Świętosławski, *Physikochemische Untersuchungen von spiritushaltigen Motortreibmitteln.* II. *Azeotropie der aus mehreren Komponenten bestehenden Gemische.* (I. vgl. vorst. Ref.) Theoret. Angaben über die Azeotropie binärer u. ternärer Fl.-Gemische u. ihre Anwendung auf die Dest. eines Gemisches von *A.* mit *Bzn.* bzw. mit einem Gemisch aromat. oder aliphat. KW-stoffe. (Przemysl Chemiczny **14**. 339—43. 5/8. 1930.) SCHÖNFELD.

W. Świętosławski und **J. Pfanhauser**, *Physikochemische Untersuchungen über spiritushaltige Motortreibmittel.* III. *Fraktionierte Destillation von flüssigen spiritushaltigen Treibmitteln.* (II. vgl. vorst. Ref.) Für die *fraktionierte Bzn.-Dest.* wurde ein *App.* konstruiert, der im wesentlichen aus einem ENGLER-Kolben besteht, dessen zum Kühler führendes Rohr am Ende nach oben gebogen u. mit einem Rückfußkühler verbunden ist. An dem so gebildeten Knie befindet sich ein Dreiweghahn, der es ermöglicht, das Destilat entweder über einen Tropfenzähler in den Destillierkolben zurückzuleiten, oder aber in die Vorlage. Der App. ermöglicht eine genaue Best. des Siedebeginns bzw. des Kp. des Rückstandes in einem beliebigen Moment der Dest. Der oberhalb des Knies angebrachte Tropfenzähler macht eine genaue Einstellung der Dest.-Geschwindigkeit möglich. Der Siedebeginn lag bei Anwendung dieses App. stets etwas niedriger, als im ENGLER-Kolben. Bei der Dest. von *Bzn.-A.*- oder *A.-Bzn.-Bzl.-Ä.-Gemischen* konnte im App. der Knick der Dest.-Kurve, bei der die Dest. des azeotropen Gemisches aufgehört u. die gewöhnliche Dest. begonnen hat sehr genau festgestellt werden. (Przemysl Chemiczny **14**. 385—92. 5/9. 1930.) SCHÖNFELD.

S. S. Nametkin und **E. A. Robinson**, *Über die Methodik der Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Benzin.* Scharfe Kritik der von TILITSCHEJEW (vgl. C **1930**. II. 665) mitgeteilten Ergebnisse über die Einw. von H_2SO_4 auf Bzn. (Petroleumind.[russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] **19**. Nr. 7. 108—13. 1930. Moskau.) SCHÖ.

Masakichi Mizuta, *Bestimmung des Erstarrungspunktes von Petroleumschmieröl.* Das zu untersuchende Öl wird in einem Reagensglas erhitzt u. danach gekühlt, bis fast keine Bewegung mehr in dem Öl zu beobachten ist. Das mit einem Thermometer versehene Reagensglas wird dann aus dem Kühlbad genommen u. horizontal gehalten, so daß die Öloberfläche sich langsam vorschiebt. Beträgt diese Fließzeit 5—15 Sek., so wird der entsprechende Thermometerstand als E. bezeichnet. (Journ. Soc. chem Ind., Japan [Suppl.] **33**. 44 B—45 B. Febr. 1930. Japan. Petroleum Co. Ltd.) WRESCH.

Société d'Études et de Constructions Métallurgiques, Frankreich, *Trocknen von Brennstoffen und brennbarem Material.* Zum Trocknen u. Transport brennbarer Stoffe werden inerte Rauchgase verwendet, die von einem Luftüberschuß befreit sind. Die Gase werden gegebenenfalls erhitzt u. dürfen mit dem Herd, aus dem sie stammen, keine Verbindung haben. (**F. P. 684 098** vom 4/2. 1929, ausg. 20/6. 1930.) HORN.

Kommanditgesellschaft Emanuel Friedlaender & Co., Berlin, *Verfahren zum Brikettieren nicht backender Brennstoffe mit Hilfe von anorganischen und organischen Bindemitteln*, dad. gek., daß man den Brennstoffen anorgan. Bindemittel, wie *Sorelzement*, mit *Magnesiumsulfat*lsg. abgelöschten *Kalk* o. dgl., bis zu 7%, vorteilhaft aber nur bis zu 6%, u. ferner organ., im Feuer erweichende, hierbei backende u. den Brennstoff zusammenhaltende Substanzen, wie *Zellpech, Naphthalin, Teeröle* o. dgl., deren Trockensubstanzgeh. vorteilhaft bis zu 2% u. jedenfalls unter 3% bemessen ist, beimischt u. hierauf eine Abbindung der anorgan. Bindemittel im Preßling zuläßt. (**D. R. P. 505 672** Kl. 10b vom 28/11. 1926, ausg. 22/8. 1930.) DERSIN.

Trent Process Corp., New York, *Verfahren zur Herstellung rauchfrei verbrennender Brikette.* (**D. R. P. 505 791** Kl. 10b vom 6/1. 1929, ausg. 25/8. 1930. — **C. 1930**. I. 2195 [E. P. 320 814].) DERSIN.

Associated Electrical Industries Ltd., London, *Verfahren und Vorrichtung zur Verschwelung gepulverter Kohle*, welche mit tangential in die Retorte eingeführten h. Gasen durchwirbelt wird, mit fraktionierter Absaugung der gebildeten Gase zur Gewinnung von Nebenprodd., dad. gek., daß bei der Durchwirbelung ein Teil des Retorteninhaltes aus dem mittleren Bereich des Wirbels abgeführt wird, während die

verbleibenden Mengen einer weiteren Wirbelbewegung in der Retorte unterworfen u. in folgenden Stufen teilweise in gleichartiger Weise entfernt werden. — Das staubförmige Gut wird so mit den h. Gasen sorgfältig gemischt u. bleibt genügend lange damit in Berührung. Man kann so auch in Retorten von verhältnismäßig geringen Abmessungen die Trennung der flüchtigen Bestandteile vorteilhaft durchführen. (**D. R. P. 505 370** Kl. 10a vom 29/3. 1928, ausg. 20/8. 1930. E. Priorr. 29/3. 1927 u. 1/2. 1928.) Dersin.

John Alexander Montgomerie, Glasgow, *Herstellung einer bituminösen Emulsion.* (**D. R. P. 506 135** Kl. 80b vom 31/12. 1927, ausg. 30/8. 1930. E. Prior. 19/12. 1927. — C. **1929**. I. 1772 [E. P. 300 414/15].) Kühling.

Gutehoffnungshütte Oberhausen Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung eines hauptsächlich aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehenden Gasgemisches.* Man läßt auf eine zwischen den Polen eines elektr. Hochfrequenzgenerators angeordnete Kokssäule W. oder W.-Dampf einwirken. Man läßt durch die Kokssäule Ströme sehr hoher Frequenz passieren, so daß die Entladungen sichtbar werden. Die Zus. des Gases kann durch die Änderung der Frequenz, der Tension, der Geschwindigkeit des W.-Dampfstromes usw. variiert werden. (**F. P. 685 015** vom 15/11. 1929, ausg. 3/7. 1930. D. Prior. 15/11. 1928.) Drews.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Carl Müller**, Mannheim, **Leo Schlecht** und **Walther Schubardt**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten durch katalytische Reduktion der Oxyde des Kohlenstoffs.* (**D. R. P. 505 319** Kl. 12o vom 23/5. 1926, ausg. 16/8. 1930. — C. **1928**. II. 2764 [E. P. 271 452].) Dersin.

G. Natta, Mailand, *Herstellung von Wasserstoff-Kohlenoxydgemischen.* Man leitet ein Gemisch von O u. W.-Dampf (im Verhältnis von nicht mehr als 1 Vol. O auf 2 Voll. W.-Dampf) bei 750° nicht übersteigenden Tempp. über Kohle u. entfernt die gebildete CO_2. Das Gasgemisch enthält 2 Voll. H auf 1 Vol. CO. Arbeitet man unterhalb 700°, so erhält man ein Gasgemisch, das 3 Voll. H auf 1 Vol. CO aufweist. Man kann Drucke von 15—20 at anwenden. Das Gasgemisch dient für die Synthese von KW-stoffen, CH_3OH u. anderen oxy-organ. Verbb. (**E. P. 330 918** vom 11/3. 1929, ausg. 17/7. 1930.) Drews.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Gustav Wietzel**, **Rudolf Wietzel** und **Wilhelm Haller**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur katalytischen Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff.* (**D. R. P. 505 459** Kl. 12o vom 6/7. 1926, ausg. 19/8. 1930. — C. **1928**. I. 776 [E. P. 279 347].) Dersin.

Barrett Co., V. St. A., *Teerdestillation und Pechgewinnung.* Teer wird unter Druck bei schnellem Durchgang durch eine Schlange auf etwa 400° ohne Aufspaltung erhitzt, dann in eine unter gewöhnlichem Druck stehende Kammer entspannt, wo ein großer Teil des Teeres verdampft. Die Dämpfe gehen dann zu einem Kondensator. Das nicht verdampfte h. Pech wird in einen unter möglichst hohem Vakuum stehenden Behälter gezogen, wo infolge der Eigenwärme eine erneute Verdampfung erfolgt. Das hier zurückbleibende Pech zeichnet sich durch einen $>$ 220° liegenden F. aus. (**F. P. 681 324** vom 4/9. 1929, ausg. 13/5. 1930. A. Prior. 11/9. 1928.) Dersin.

Walter Knothe, Berlin-Dahlem, *Verfahren zur Reinigung von Schwefelabwässern und zur gleichzeitigen Gewinnung von ammoniumsalzhaltigen Laugen*, dad. gek., daß in einem in sich geschlossenen Kreislauf der Reihe nach in einer ersten Stufe die Entphenolung der Wässer durch eine Vorbehandlung mit Braunkohlenasche oder ähnlich zusammengesetzten Stoffen, in einer zweiten Stufe ihre Entkalkung durch eine Nachbehandlung mit einem beliebigen kohlensäurehaltigen Gas vorgenommen wird u. daß das zur Nachbehandlung verwendete kohlensäurehaltige Gas die beiden Reinigungsstufen im Gegenstrom zum W. durchzieht u. schließlich mit dem entkalkten W. in einer dritten Stufe sich wieder begegnet, um ihm dort auch die letzten Reste von NH_3 abzugeben. Durch eine schemat. Zeichnung ist der Gang des Verf. erläutert. (**D. R. P. 506 021** Kl. 85c vom 14/7. 1925, ausg. 29/8. 1930.) M. F. Müller.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **D. Tyrer**, Norton-on-Tees, *Kühlung von Koks und Erzeugung von Wassergas.* Der glühende Koks rollt in einen nach unten abgeschrägten Behälter, an dessen unterem Ende aus einer dünnen Düse auf den glühenden Koks Wasser versprüht wird, das den Koks kühlt, verdampft u. zu *Wassergas* umgesetzt wird. Der gekühlte Koks wird unten ausgetragen, während

das Wassergas am oberen Ende des Behälters durch eine Leitung abgeführt wird. (**E. P. 329 751** vom 23/3. 1929, ausg. 19/6. 1930.) Dersin.

Frankfurter Gasgesellschaft und **Ernst Schumacher**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von carburiertem Wassergas bei der Leuchtgaserzeugung.* (**D. R. P. 505 389** Kl. 26a vom 19/12. 1924, ausg. 18/8. 1930. — C. **1927**. I. 966 [E. PP. 260 501 u. 260 511].) Dersin.

Wiegand Braun, Fahr, Rhld., *Verfahren zur Herstellung einer porösen Füllmasse für Versand- und Lagergefäße explosibler Flüssigkeiten, insbesondere für Acetylenflaschen*, dad. gek., daß ein aus *Wasserglas, Leim*lsg. u. *Ammoniumcarbonat* bestehendes staubfeines, innigst gemengtes Gemisch mit *Aceton* verrührt wird u. in die Stahlflaschen unter langsamem Drehen eingeführt wird, worauf dann die Flaschen im Ölbade stehend bis 60° erwärmt werden, um hierauf verschlossen in ein hocherhitztes Bad von 120 bis 150° getaucht zu werden; durch nachheriges Öffnen des Verschlusses wird der Flascheninhalt abgeblasen u. der austretende Schaum entfernt. — Man mischt z. B. 3 Liter *Wasserglas* 60° Bé u. 250 ccm möglichst zähe *Leim*lsg. mit 200 g $(NH_4)_2CO_3$ u. verrührt mit *Aceton* zu einer dicken Paste u. bringt die M. in die Flasche. (**D. R. P. 505 099** Kl. 26b vom 31/10. 1928, ausg. 13/8. 1930.) Dersin.

Elektrowerke Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: **Karl Ilgen**, Berlin-Südende, *Verfahren und Vorrichtung zum Veredeln bitumenhaltiger Stoffe*, insbesondere Rohbraunkohle, unter Benutzung der fühlbaren Wärme von Heißgasen in Wärmeaustauschkörpern, über die das Gut geleitet wird, dad. gek., daß die Heißgase auf das Gut zunächst in dessen Entgasungs- u. Schwelstufen im Gegenstrom u. hierauf in dessen Trockenstufen im Gleichstrom zur Wrkg. gebracht werden. — Das Gut wird nach seinem Austritt aus der Entgasungsstufe in Wärmeaustauschkörpern durch Frischluft abgekühlt, u. die dabei erwärmte Luft wird der Erzeugungsstelle für die Heißgase als Verbrennungsluft zugeführt. Zeichnung. (**D. R. P. 505 315** Kl. 10a vom 28/4. 1927, ausg. 16/8. 1930.) Dersin.

Kohlenverwertungs Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Vermeidung des Überschießens bzw. Fließens von getrockneter mulmiger Braunkohle in stehenden, mittelbar beheizten Schwelöfen* mit geneigten Rutschflächen, dad. gek., daß vor oder während der Einführung des Behandlungsgutes in die Öfen oder einen Teil derselben der feine oder pulverartige Staub in an sich bekannter Weise z. B. durch Windsichter, Siebtrommeln oder andere Staubabscheider aus dem Beschickungsgut ganz oder teilweise entfernt wird. — Man hat erkannt, daß die Ursache des Fließens der feine, puderartige Staub ist, für dessen Ausscheidung bei dem Behandlungsverfahren mit mittelbarer Heizung bisher kein Grund vorlag. (**D. R. P. 506 126** Kl. 10a vom 6/3. 1926, ausg. 28/8. 1930.) Dersin.

Madruck Gesellschaft für maschinelle Druckentwässerung m. b. H., Deutschland, *Entwässerung von Torf.* Rohtorf wird unter Zusatz solcher Mengen Torfstaub gepreßt, daß der Geh. des Torfstaubes an Trockensubstanz höher ist als der Trockensubstanzgeh. des verwendeten Rohtorfes. (**F. P. 680 712** vom 22/8. 1929, ausg. 5/5. 1930.) Dersin.

Clifton John Pratt, St. Louis (Missouri), *Cracken.* Das Rohöl wird in Dephlegmatorschlangen, dann in einem Ofen bis unterhalb der koksbildenden Temp. vorgeheizt u. in einem Verdampfer mit Platten durch Mischen mit h. Crackdämpfen verdampft u. gecrackt. Die Dämpfe gehen gemeinsam zur Kolonne. Deren Rücklauf geht durch den eigentlichen Crackofen, dann durch eine Schlange im unteren Teil des Verdampfers u. tritt schließlich in der Mitte des Verdampfers mit dem vorgeheizten Rohöl zur Mischung in direkte Berührung. Es wird ohne Überdruck gecrackt u. ein klopffester Brennstoff gewonnen. (**A. P. 1 752 264** vom 13/7. 1927, ausg. 25/3. 1930.) Kindermann.

John B. Jaqua, Alhambra (Calif.), *Cracken von Mineralölen.* Das im Dephlegmator vorgewärmte Rohöl wird in Schlangen auf 370—430° vorgeheizt, dann bei 430 bis 485° gecrackt, indem den Crackschlangen an mehreren Stellen das auf 485—540° überhitzte Rückflußkondensat aus Verdampfer u. Kolonne zugeführt wird. In den Crackschlangen verweilt das Öl 5—15 Min. unter 14—21 at. (**A. P. 1 752 004** vom 26/11. 1926, ausg. 25/3. 1930.) Kindermann.

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **Marion B. Hopkins**, Elizabeth, New Jersey, *Spaltung von Petroleumprodukten unter Erzeugung aromatischer Kohlenwasserstoffe. Mineralöl* wird verdampft u. mit Luft bei gewöhnlichem Druck auf Tempp. < Cracktemp., d. h. etwa 550° F., erhitzt. Man erhält so klopffeste *Motor-*

brennstoffe, die bis 34% aus aromat. u. ungesätt. *KW-stoffen* bestehen. (**A. P. 1 767 363** vom 16/8. 1922, ausg. 24/6. 1930.) Dersin.

Standard Oil Development Co., New York, übert. von: **Nathaniel E. Loomis**, Westfield, New Jersey, *Kondensation von Petroleumdämpfen.* Die Dämpfe werden unter absol. Druck von 10 Zoll Hg oder weniger in Wärmeaustausch mit einem indifferenten, unter dem gleichen Druck stehenden Kühlmedium, z. B. W., gebracht, wobei die Petroleumdämpfe kondensiert u. das Kühlmittel verdampft wird, das nach Kondensation zum Wärmeaustausch mit den Petroleumdämpfen zurückgeleitet wird. (**A. P. 1 767 299** vom 12/7. 1927, ausg. 24/6. 1930.) Dersin.

Standard Oil Development Co., New York, übert. von: **Daniel R. Weller** und **Louis Link**, Baton Rouge, Louisiana, *Destillation von Rohpetroleum.* Das Rohöl wird aus einem Kessel in nicht weniger als 10 u. nicht mehr als 18 Stdn. bis auf Koks abdest., wobei die erhaltenen Dämpfe so schnell wie möglich abgekühlt u. verschiedene Fraktionen, unter anderem auch Naphtha, Kerosin u. Paraffinöldestillate, erhalten werden. (**A. P. 1 767 331** vom 8/4. 1922, ausg. 24/6. 1930.) Dersin.

Richfield Oil Co. of California, übert. von: **John C. Black**, Los Angeles, California, V. St. A., *Reinigen von Kohlenwasserstoffen.* Die KW-stoffe, besonders Crackdestillate, die S u. ungesätt. KW-stoffe enthalten, werden nach Waschen mit H_2SO_4 mit NaOH-Lsg. (6—50° Bé) behandelt, getrennt, dann auf 120—205° geheizt u. unter 7—21 at Druck mit einer Suspension von 1—10% MnO_2 in einer Lsg. von 1—10% NaOH von 6—50° Bé behandelt u. wieder getrennt. Schließlich wird unter Druck mit einem Adsorptionsmittel (Mg- oder Al-Silicat u. a.) behandelt, filtriert u. dest. (**A. P. 1 749 240** vom 10/3. 1928, ausg. 4/3. 1930.) Kindermann.

Francis B. Muhlenberg, Upper Darby (Pennsylvania), *Entschwefeln von Petroleum.* In das Petroleum wird oben eine ammoniakal. *Cu-Hydroxyd*lsg. oder eine Suspension von $Fe(OH)_3$ in NH_3-Lsg. bei 15° eingesprüht, unten abgezogen u. wiederholt aufgegeben. Das Petroleum wird oben rein abgezogen. (**A. P. 1 750 420** vom 15/12. 1925, ausg. 11/3. 1930.) Kindermann.

Standard Oil Co., übert. von: **Thomas H. Rogers**, Whiting, Indiana, *Verfahren zur Verhütung der Säurebildung in hoch raffinierten KW-stoffölen*, darin bestehend, daß man den Ölen aromat. Amine oder Phenole, wie z. B. *Pyrogallol, Diphenylamin, Gallussäure, Dibutylresorcin, β-Naphthol* u. *Hydrochinon* in geringer Menge zusetzt. (**A. P. 1 774 845** vom 19/8. 1926, ausg. 2/9. 1930.) Richter.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Herstellung von in Mineralölen und Fetten löslichen Metallsulfonaten* aus Mineralöl, das durch Ausschütteln z. B. mit fl. SO_2 oder Furfurol von dem sogenannten Edeleanuextrakt befreit worden ist, durch Sulfonieren, z. B. mit H_2SO_4, u. Überführung der Sulfonsäuren in Metallsalze. Die Metallsalze dienen als *Farbgrundlagen*, z. B. gibt das Cu-Salz in Leinöl gel. eine kräftige Farbe, oder sie dienen als *Schädlingsbekämpfungsmittel.* (**F. P. 684 992** vom 15/11. 1929, ausg. 3/7. 1930. Holl. Prior. 20/11. 1928.) M. F. Müller.

Heinrich Koppers Akt.-Ges., Essen, *Verfahren zur Verkokung von Pech*, dad. gek., daß zunächst das *Pech* in einer Mulde durch Außenbeheizung derselben geschmolzen wird, worauf die Mulde durch einen Deckel verschlossen wird, von dem aus Heizrohre in die fl. Pechmasse eintauchen, u. daß im ersten Stadium der Dest. die Beheizung vorwiegend vermittels dieser in das Pechbad eintauchenden Rohre erfolgt, während im dritten Zeitabschnitt die Wärmezufuhr in der Hauptsache durch die Außenbeheizung der Mulde stattfindet. — Nach Beendigung der Dest. wird der Deckel mit den den Pechkoksblock tragenden Heizrohren, gegebenenfalls zusammen mit der Mulde, abgehoben u. der Pechkoks mit mechan. Mitteln auf einer besonderen Arbeitsbühne entfernt. (**D. R. P. 506 141** Kl. 10a vom 6/7. 1928, ausg. 30/8. 1930.) Dersin.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Destillation von Rohmontanwachs*, dad. gek., daß man die Dest. in Ggw. von adsorbierend wirkenden Stoffen, wie akt. Kohle, Bleicherde, Tonscherben, Bimsstein, Kieselsäuregel, durchführt, wobei zweckmäßig das dampfförmige Wachs über oder durch diese Stoffe geleitet wird. — Gleichzeitig kann man Gase, wie SO_2, O_2, H_2 oder Luft durchleiten u. die Absorptionsstoffe in granulierter Form auf Siebeinlagen verwenden, wobei die große Oberfläche der Absorptionsstoffe eine mechan. u. katalyt. unterstützende Wrkg. ausübt. (**D. R. P. 505 927** Kl. 23b vom 12/5. 1929, ausg. 27/8. 1930.) Dersin.

De Laval Separator Co., New York, übert. von: **Earl Petty**, Winfield, *Reinigen von Paraffindestillaten.* Das Destillat wird mit Naphtha verd., mit H_2SO_4, W., NaOH-Lsg. u. W. gewaschen, zentrifugiert, auf 0 bis —10° gekühlt u. durch Zentrifugieren

in Öl u. krystallin. *Paraffin* getrennt. Beide Teile werden getrennt mit Fullererde behandelt, durch Zentrifugieren abgeschieden u. durch Dest. von der Naphtha befreit. Das Öl ist ein paraffinfreies *Schmieröl*. (**A. P. 1 750 646** vom 24/8. 1921, ausg. 18/3. 1930.) Kindermann.

Auguste Dessemond, Frankreich, *Holzimprägnierung*. Man wendet das Verf. nach den F. PP. 606 925 (C. **1927**. I. 549), 615 120 (C. **1927**. I. 3526) u. Zus.-Pat. 31 501 (C. **1927**. I. 549) auf verschiedene, geeignet dosierte Fll. u. verschiedene Teile desselben Holzteiles an. (**F. P. 676 104** vom 3/6. 1929, ausg. 19/2. 1930.) Schütz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Motortreibmittel, das nicht klopft*. Man setzt zu beliebigen KW-stoffen, die im Motor mit hoher Kompression stark klopfen, KW-stoffe hinzu, die durch katalyt. Hydierung von Aldehyden oder Alkoholen mit > 3 C-Atomen, die natürlicher Herkunft sind oder aus CO u. H_2 erhalten wurden, hergestellt sind. Beispiel: Ein durch katalyt. Umsetzung von CO + H_2 erhaltenes, bis 150° sd. Aldehyde enthaltendes Prod. wird bei 370° unter 200 at Druck mit einem MoO_3-ZnO-MgO-Katalysator hydriert u. in KW-stoffe umgewandelt. Diese sind klopffest u. werden zu 40% zu einem klopfenden Bzn. zugesetzt. 2 weitere Beispiele. (**F. P. 681 345** vom 5/9. 1929, ausg. 13/5. 1930. D. Prior. 20/10. 1928.) Dersin.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Verfahren zur Herstellung eines Motortreibmittels*. (**D. R. P. 505 928** Kl. 23b vom 7/6. 1929, ausg. 27/8. 1930. E. Prior. 26/6. 1928. — C. **1930**. I. 3390 [E. P. 323 463].) Dersin.

Walter Steiger, St.-Blaise, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung eines Motorbrennstoffes*. (**D. R. P. 505 929** Kl. 23b vom 8/4. 1928, ausg. 27/8. 1930. — C. **1929**. II. 2288 [E. P. 309 155].) Dersin.

André Laurent, Brüssel, *Verfahren zur Verbesserung von Motortreibmitteln*. (**D. R. P. 505 219** Kl. 23b vom 27/2. 1926, ausg. 15/8. 1930. Belg. Prior. 21/11. 1925. — C. **1927**. I. 2260 [F. P. 615 749].) Dersin.

P. Hahn, Wilhelmshöhe b. Cassel, *Herstellung von Brenngasen* für Verbrennungskraftmaschinen etc. aus fl. Brennstoffen durch Cracken unter Überleiten gleichzeitig mit Dampf, O_2 oder O_3 über erhitzte Platten. Das Verf. ist auch anwendbar auf Schweröle, die in leichte KW-stoffe übergeführt werden. Durch eine Abbildung ist die Apparatur beschrieben. (**E. P. 235 625** vom 17/3. 1924, ausg. 16/7. 1925. **289 482** vom 27/4. 1928, Auszug veröff. 20/6. 1928. Prior. 28/4. 1927.) M. F. Müller.

[russ.] **N. D. Gramenitzki**, Bleicherden, ihre Untersuchung und Bewertung für die Anforderungen der Erdöl-Industrie. Leningrad: Sojus-Naphtha-Verlag 1930. (39 S.) Rbl. 0.35.

[russ.] **S. S. Nametkin**, Vergleichende Untersuchungen von Sowjet- und ausländischen Petroleumprodukten. (Gesammelte Abhandlungen.) Moskau: Technischer Staatsverlag 1930. (205 S.) Rbl. 4.—.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

Finska Forcit-Dynamit Aktiebolaget, Hango, übert. von: **Anton Erik Andelin**, Bromarf, Finnland, *Überführen von plastischen Sprengstoffen in Schnur- oder Bandform*. Man läßt die M. zwischen Walzen hindurchlaufen, welche an ihrer Oberfläche mit Nuten von entsprechender Form versehen sind. (**A. P. 1 756 328** vom 1/12. 1928, ausg. 29/4. 1930. Schwed. Prior. 31/10. 1927.) Schütz.

Wilhelm Eschbach und **Gerhard von Löbbeke**, Troisdorf b. Köln, *Verfahren zur Herstellung von Sprengkapseln* durch Überziehen eines beliebigen Metalls mit einem gegen *Bleiazid* indifferenten, gek. durch die Verwendung von *Cadmium* als Überzugsmaterial. (**D. R. P. 508 244** Kl. 78e vom 20/3. 1929, ausg. 11/9. 1930.) Engeroff.

Soc. An. d'Explosifs Industriels, Frankreich, *Chlorat- und Perchloratexplosivstoffe*, gek. durch einen Zusatz von $CaCO_3$, insbesondere von Kreide, wodurch die Anwendungsfähigkeit u. Sicherheit der Sprengstoffe vermehrt u. das Ausschwitzen derselben verringert wird. (**F. P. 668 794** vom 18/5. 1928, ausg. 6/11. 1929.) Sarre.

Asociacion de Productores de Yodo de Chile, Chile, *Herstellung von Produkten, welche zum Entzünden explosiver und ähnlicher Stoffe dienen*. Man setzt *J* oder *J*-Verbb., besonders solche der Schwermetalle, z. B. Cu_2J_2, PbJ_2 u. dgl., *Explosivstoffen* u. dgl. oder *Reibflächen* zu, die zur Entzündung von unverbrennlichen Stoffen dienen sollen. (**F. P. 680 116** vom 9/8. 1929, ausg. 25/4. 1930. D. Prior. 18/8. 1928.) Schütz.

Trojan Powder Co., New York, übert. von: **Walter O. Snelling** und **Clarence B. Koch**, Allentown, V. St. A., *Herstellung einer Zündschnur*. Man behandelt eine

metall. Röhre, die mit *Trinitrotoluol* o. dgl. gefüllt ist, mechan., z. B. mit Hammerschlägen, um sie zu verlängern u. ihren Durchmesser zu vergrößern, wobei man die Temp. innerhalb der Röhre ständig unter dem Schmelzpunkt des *Trinitrotoluols* hält. (**A. P. 1 741 380** vom 30/9. 1925, ausg. 31/12. 1930.) SCHÜTZ.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Frank H. Bergeim**, Woodbury, V. St. A., *Zünder*. Der Zünder enthält hauptsächlich *Erythrittetranitrat*. (**A. P. 1 744 693** vom 3/5. 1928, ausg. 21/1. 1930.) SCHÜTZ.

Reginald J. Alden, Springfield, V. St. A., *Patrone*. Die Patrone besteht aus einer *Hülse*, die mit einer *Stoßkappe* und *Explosionsladung*, z. B. aus *Pulver* o. dgl., versehen ist und ein *Geschoß* enthält, das mit einer fl. oder halbfl. M., z. B. *fl.* SO_2, gefüllt ist. (**A. P. 1 741 901** vom 21/12. 1927, ausg. 31/12. 1929.) SCHÜTZ.

Cyril Wilfred Bonniksen und **Sydney Barratt**, London, *Licht- und Rauchsignal*, insbesondere für Unterseeboote. Man läßt PH_3 unter W. aus einer Stahlflasche, in der das Gas unter Druck in fl. Zustand aufbewahrt wird, entweichen u. mischt ihm als Aktivator *NO*, das ebenfalls komprimiert aufbewahrt wird, in einer Mischungskammer bei. Das Gasgemisch entzündet sich bei Berührung mit der Luft. An Stelle von *NO* können auch *P*, P_2H_4 oder PSF_3, in fl. PH_3 gel., verwendet werden. (**A. P. 1 735 373** vom 22/11. 1926, ausg. 12/11. 1929. E. Prior. 30/11. 1925.) SARRE.

Hanseatische Apparatebau-Gesellschaft vorm. L. von Bremen & Co. m. b. H., Kiel (Erfinder: **Ulrich Müller**, Kiel), *Verfahren zum Kenntlichmachen von Undichtigkeiten an Berger-Nebelbüchsen*, dad. gek., daß dem CCl_4 der Bergermischung geringe Mengen eines darin l. Stoffes, insbesondere *Schwefelblume*, zugesetzt werden, der an den Stellen der Undichtigkeiten Ausblühungen hervorruft. — Als Zusatzstoffe eignen sich ferner *Se* u. *P*, ebenso auch organ. Verbb., z. B. *Perchlornaphthalin* u. *Hexachloräthan*. (**D. R. P. 504 066** Kl. 78d vom 23/10. 1928, ausg. 30/7. 1930.) THIEL.

Herbert Giles Tanner, Oregon, V. St. A., *Mittel zum Färben von Flammen*. Das Mittel besteht aus einer Mischung von 68 Gewichtsteilen $ZnCl_2$, 101 Gewichtsteilen $MgCl_2$, 150 Gewichtsteilen *KCl*, 125 Gewichtsteilen $CuSO_4$ u. 300 Gewichtsteilen gebranntem Gips. (**A. P. 1 750 371** vom 1/6. 1925, ausg. 11/3. 1930.) SCHÜTZ.

Ubaldo Rossi, Algerien, *Zündhölzer*, dad. gek., daß an Stelle des Holzstäbchens pflanzliche Stengel, z. B. von Alfafaser, Sorghohirse, Espartogras verwendet werden. (**F. P. 682 690** vom 22/8. 1929, ausg. 31/5. 1930.) ENGEROFF.

Paul Eugène Cailleux, Frankreich, *Stein für Feuerzeuge*. Man taucht die übliche *Fe-Ce-Legierung* in eine *Celluloselsg.* u. erhitzt sie nach dem Trocknen auf hohe Temp., wodurch sich auf der Legierung eine *Graphitschicht* bildet, die mit einer *Au*-Schicht überzogen wird. (**F. P. 670 974** vom 6/3. 1929, ausg. 6/12. 1929.) SCHÜTZ.

[russ.] **Orest Gawrilowitsch Filippow**, Theorie und Technologie der Sprengstoffe und Pulver. Leningrad: Kriegstechnische Akademie R. K. K. A. 1930. (VI, 270 S.) Rbl. 5.—.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

P. Pawlowitsch, *Neue Wege in der Lederindustrie*. 1. Die Beschleunigung des Enthaarens mit Erhaltung des Haares. Zur Unters. kamen 8 verschiedene Äscher, in denen Hautsubstanzverlust u. Schädigung des Haares geprüft wurde. 2. Die Beschleunigung des Gerbens u. die Anwendung neuer Gerbstoffe. Als neuer Gerbstoff wurde Sulfitcellulosegerbstoff ganz eingehend studiert u. hierbei besonders die Durchdringungsfähigkeit bei verschiedenem p_H gemessen u. gefunden, daß Sulfitcelluloseextrakt bei $p_H = 2$ gut, $p_H = 3$ schlecht durchfärbt, $p_H = 4$ verschwinden die Gerbeigg. schnell u. $p_H = 5$—6 tritt überhaupt keine Gerbwrkg. mehr auf. Vf. bringt dann noch zahlreiche Tabellen über die Analyse von Ledern aus Sulfitcelluloseextrakten allein u. Ledern, die erst mit Sulfitcelluloseextrakt u. dann noch mit andern Gerbstoff nachgegerbt wurden. 3. Übergang zu neuen Formen der Chromgerbung. Es wurden Verss. angestellt zur Gerbung mit Sulfitochromkomplexsalzen, wobei keine ungünstigen Resultate erhalten wurden. (Gerber **56**. 97—99. 28/6. 1930. 105—07. 10/7. 1930. 114—16. 25/7. 1930.) MECKE.

John Hallberg, *Die Umwandlungen und Konstitution der Chromaquosalze und ihre Reaktionen mit Kollagen*. In einem Vortrag gibt Vf. eine Übersicht über die Chemie der *Chromgerbung*. (Teknisk Tidskr. **60**. 1—5. 1930.) KRÜGER.

D. Woodroffe, *Die aufhellende Wirkung der Fettlicker auf farbige Leder*. (Hide and Leather **80**. Nr. 10. 21. 6/9. 1930. — C. **1930**. II. 2217.) GIERTH.

F. Merlier, *Über den Fehler des Pikierens in der Weißgerberei.* Mit „Pikieren" bezeichnet Vf. einen Häuteschaden, der besonders im Sommer bei der Herst. von Handschuhleder aus Zickelfellen in Form kleiner runder nadelstichähnlicher Löcher auf dem Narben u. auch auf der Fleischseite auftritt. Vf. konnte das Pikieren, das meist in der Kleienbeize, manchmal schon in der Weiche auftritt, hervorrufen, wenn er die Kleienbeize ganz schwach alkal. hielt. Das Pikieren wird als ein Bakterienschaden angesehen. In den ersten Prozessen der Wasserwerkstatt (Äschern usw.) tritt es wegen zu hoher Alkalität nicht auf, erst in der Kleienbeize, wenn der Kalkgeh. der Blößen durch die Gärungsmilchsäure fast abgestumpft ist. Das Auftreten des Pikierens wird dadurch verhindert, daß man fermentierte Kleienbeizfll., die noch alkal. reagieren, schwach sauer macht. (Collegium **1930**. 333—34. Juli. Annonay.) GIERTH.

Paul Sors, *Der Sauerampfer, die neue Gerbpflanze.* (*Untersuchungen über den Gerbstoffgehalt heimischer Rumex-Arten I.*) Vf. untersucht die Wurzeln 10 europäischer Sauerampherarten auf ihren Gerbstoffgeh. u. findet 3—22,6% auf das Trockengewicht. In den qualitativen Gerbstoffrkk. ähnelt der Gerbstoff aller Arten dem des trop. Sauerampfers Canaigre, ausgenommen Rumex hydrolapathum, dessen Gerbstoff dem Bistortagerbstoff ähnelt. Zum Schluß befaßt sich Vf. mit der techn. Bedeutung des Sauerampfers als Gerbpflanze. (Collegium **1930**. 324—29. Juli. Simontornia.) GIERTH.

Dean W. Symmes, *Das Färben satinierter Kidleder.* Für chromgegerbte Kidleder wird die Vorbehandlung, der Färbeprozeß u. die Zurichtung beschrieben. Weiter sind Anweisungen für beliebte Farbtöne u. Listen geeigneter Farbstoffe zusammengestellt. (Dyestuffs **31**. 87—91. Juni 1930. Boston, Mass.) GIERTH.

Leopold Pollak, *Die Herstellung von Kollodium-Deckfarben.* Vf. gibt eine eingehende Beschreibung der Zus. von Kollodiumdeckfarben, der Vorbehandlung der einzelnen Bestandteile u. darauf der Mischung derselben zwecks Darst. der Deckfarben. Zum Schluß macht Vf. noch Angaben über die Prüfung der Deckfarben u. der aus ihnen gefärbten Leder verschiedenster Gerbung. (Gerber **56**. 108—09. 10/7. 1930.) MECKE.

Konrad Fraenkel, *Kollodiumlacke in der Lederindustrie.* Kollodiumdecklacke nach Farbkörper, Lösungsmm. u. Weichmacher. Bearbeitung u. Zurichtung der verschiedenen Ledersorten mit Berücksichtigung der anzuwendenden Decklacke. (Farben-Chemiker **1930**. Nr. 1. 32—33. Okt. Berlin.) KÖNIG.

W. Appelius und **L. Keigueloukis**, *Die Unterscheidung von pflanzlichen Gerbstoffen mit Hilfe von Antipyrin-Salzsäure und der Quarzlampe.* Vff. beschreiben ein Verf. zur Unterscheidung von reinen pflanzlichen Gerbstoffen. Das vorliegende Gerbmaterial wird mit Antipyrin u. HCl gekocht. Das Filtrat der Kochung erteilt einem mit h. W. vorgeweichten weißen Flanellstreifen eine bestimmte Farbe. Auf Betupfen des Streifen mit NaOH schlägt der Farbton um. Im ultravioletten Licht zeigt der noch feuchte Streifen einen bestimmten Fluorescenzfarbton. Diese 3 Farbtöne sind für die einzelnen Gerbmaterialien charakterist. u. dienen zu ihrer Unterscheidung. Vff. geben für eine Anzahl Gerbmittel u. Extrakte diese 3 charakterist. Farben an. Z. B. erteilen Rindengerbstoffe u. Rindenextrakte im Gegensatz zu allen Nichtrindengerbstoffen den Flanellstreifen einen roten bis bräunlichroten Farbton, je nach der speziellen Pflanzenrinde. Bei Betupfen mit NaOH schlägt die Farbe in grüne Töne um. Unter der Analysenquarzlampe zeigen die Streifen violette Fluorescenz, die wieder je nach dem vorliegenden Rindenmaterial abgestuft ist. Holzgerbstoffe hingegen fluorescieren gelb bzw. grau. (Collegium **1930**. 330—33. Juli. Freiberg i. Sa., Deutsche Gerberschule.) GIERTH.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

P. Friesenhahn, *Mit Wasser entfetten.* Es wird ein Verf. angegeben zum Reinigen fettiger Metallteile mit k. W. durch eine 5—10%ig. Trikallsg., eine Trinatriumphosphatverb. (Chem.-Techn. Rdsch. **45**. 744—45. 19/8. 1930. Berlin-Grunewald.) JUNG.

Rudolf Kirsch, Frankfurt a. M.-Heddernheim, *Durchschreibeblatt* für Schreibmaschinen- u. Handschrift, das auf der Vorderseite mit einer deckenden, zur Aufnahme von Schrift geeigneten Farbschicht u. auf der Rückseite mit einer Durchschreibefarbschicht versehen ist, dad. gek., daß der Träger der Farbschichten aus durchsichtiger Cellulosefolie, wie z. B. Viscosefolie, besteht. Die Stärke der Durchschreibefarbschicht nimmt mit wachsender Entfernung des betreffenden Blattes von

dem Originalblatt zu, die Stärke der Folien selbst dagegen ab. Die Farben der Durchschreibschichten der einzelnen Folien können unter sich verschieden sein. (**D. R. P. 506 908** Kl. 55f vom 23/4. 1929, ausg. 10/9. 1930.) M. F. MÜLLER.

Gaston Roelandts, Belgien, *Verfahren zum Reinigen von zu lackierenden und polierenden Flächen*, bestehend in der Verwendung von verd. H_2SO_4 oder einer Lsg. von 3 ccm konz. H_2SO_4 u. 20 g $KAl(SO_4)_2$ in 1000 ccm W. (**F. P. 36 586** vom 25/2. 1929, ausg. 7/7. 1930. **Zus. zu F. P. 652410; C. 1929. II. 2114.**) M. F. MÜLLER.

Emile Neusy, Frankreich (Gironde), *Paste zum Reinigen von Leinen* in der Kälte, bestehend aus gehärtetem Olivenöl (600 g), W. (750 g), Ammoniak (120 g), Talg (250 g), Terpentin (120 g), Kaliumhypochloritlsg. (250 g), Verbenaessenz oder andere Essenzen (100 Tropfen). (**F. P. 681 922** vom 18/9. 1929, ausg. 21/5. 1930.) SCHMEDES.

Henkel & Co. G. m. b. H., Düsseldorf, *Wasserlösliches Reinigungsmittel in Pulverform*, erhalten durch Versprühen von wss. Lsgg. von Alkaliphosphaten u. Silicaten unter Zusatz von Na_2CO_3 in der Zerstäubungskammer. — 130 kg einer 50%ig. Natronlauge, 153 kg einer (38—40° Bé) Wasserglaslsg. u. 622 kg $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$ werden bei 100—105° versprüht u. 136 kg Na_2CO_3 dabei eingeblasen. (**E. P. 328 097** vom 23/3. 1929, ausg. 15/5. 1930. Prior. 27/2. 1929.) M. F. MÜLLER.

Henkel & Co. G. m. b. H., Düsseldorf, *Reinigungsmittel* für Aluminium oder andere Metalle, insbesondere von metall. Haushaltgegenständen, bestehend aus 100 Teilen krystallin. Na_3PO_4 u. 10 Teilen Na_2SiO_3-Stückchen, die in einer Mühle innig gemischt werden. In einem anderen Beispiel werden 40 kg Seifenpulver, 20 kg Na_2CO_3, 20 kg Na_3PO_4 u. 10 kg Na_2SiO_3 gemischt. (**E. P. 332 530** vom 22/3. 1929, ausg. 21/8. 1930.) M. F. MÜLLER.

Frank Yuen Pow Lan, Canada, *Reinigungsmittel und Poliermittel für Metalle etc.*, bestehend aus einer Paste aus Kalk, NH_3, Gasolin, W. u. NaCl. (Vgl. C. **1928. I.** 1091; E. P. 268607.) (**Can. P. 274 177** vom 29/1. 1927, ausg. 27/9. 1927.) M. F. MÜLLER.

George Owens Pierce, Rawlins, Wyoming, *Reinigungs- und Poliermittel*, bestehend aus einem Gemisch von 57,98 Teilen Kieselsäure, 0,12 Teilen FeO, 3,8 Teilen Fe_2O_3, 22,46 Teilen Al_2O_3, 1,92 Teilen Kalk, 3,24 Teilen MgO, 1,35 Teilen Na_2CO_3 u. K_2CO_3, 0,75 Teilen SO_3, 3,14 Teilen $CaCO_3$, 1,34 Teilen Na_2SO_4 u. 3,82 Teilen W. Die M. wird mit W. zu einer Paste verrührt u. dazu wird eine w. Lsg. von Paraffin, Wachs oder Kolophonium in Kerosin zugegeben. (**A. P. 1 774 665** vom 1/4. 1927, ausg. 2/9. 1930.) M. F. MÜLLER.

I. E. Wheadon, Winton, England, *Politur*, bestehend aus 1 Unze *Celluloidfilmabfälle*, 2 Unzen *Amylacetat*, 2 Unzen *Ricinusöl* u. $^3/_8$ Unzen *Campherspiritus*. (**E. P. 330 801** vom 12/7. 1929, ausg. 10/7. 1930.) THIEL.

Parquetol Société à Responsabilité Limitée, Frankreich, *Parkettreinigungs- und Bohnermittel*, bestehend aus 100 g Bienenwachs, 200 g Terpentinöl, 200 g CCl_4 u. 500 g einer 7%ig. Oxalsäurelsg. (**F. P. 685 505** vom 23/2. 1929, ausg. 11/7. 1930.) M. F. MÜLLER.

XXIV. Photographie.

A. P. H. Trivelli und **E. C. Jensen**, *Schleier verhindernde Zusätze im Entwickler.* Vff. vergleichen die schleierverhindernde Wrkg. von KBr, KJ u. 6-Nitrobenziminazol in Hydrochinon, Pyrogallol u. p-Aminophenol; u. zwar auch im Hinblick darauf, wie stark gleichzeitig dadurch die höchste erreichbare Dichte des Negativs herabgesetzt wird, u. welchen Einfluß die Zusätze auf das Auflösungsvermögen haben. 6-Nitrobenziminazol setzt den Schleier am stärksten herab, u. greift dabei die dichtesten Stellen des Negativs am wenigsten an. In bezug auf das Auflösungsvermögen steht KBr an erster, 6-Nitorbenziminazol an zweiter Stelle. (Journ. Franklin Inst. **210.** 287—309. Sept. 1930. Kodak-Lab.) LEISTNER.

Frances M. Hamer, *Die desensibilisierenden Eigenschaften von Basisch Scharlach N.* Unters. über die chem. Natur des bas. Scharlach N, das eine Mischung von Safranin u. Chrysoidin sein soll. Seine desensibilisierenden Eigg. sind dem des Safranins nicht überlegen, u. werden auch durch Na_2CO_3 oder Na_2SO_3 nicht erhöht. Es zerstört etwas das latente Bild. (Photographic Journ. **70.** 436—37. Sept. 1930.) LEISTNER.

W. Payman, *Die Anwendung der Photographie in der Untersuchung von Explosionsvorgängen.* Kurze Beschreibung der Methode der Schlierenphotographie. (Photographic Journ. **70.** 409—11. Sept. 1930.) LEISTNER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Bekämpfung von Mikroorganismen* durch Verwendung von Polychlorphenolen im Gemisch mit Alkylestern substituierter Benzoesäuren. — Es gelingt z. B. durch Zusatz von 0,05% eines Gemisches von *Trichlorphenolacetat* (I) u. *p-Oxybenzoesäuremethylester* (II) zu photograph. Gelatine, die Schimmelbldg. ganz zu unterdrücken. — 25%ige Lsg. von Knochengelatine wird mit 0,025% eines Gemisches aus 2 Teilen *Tetrachlorphenol* u. 3 Teilen II versetzt. — Ferner lassen sich verwenden: *Trichlorkresol*, auch im Gemisch mit *Benzoesäure* oder *p-Oxybenzoesäurepropylester*. (**F. P. 685 331** vom 21/11. 1929, ausg. 9/7. 1930. D. Prior. 22/11. 1928.) ALTPETER.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Herstellung von Diazotypien*, 1. dad. gek., daß man die Diazoverbb. des *p-Aminodiphenylamins* u. seiner Abkömmlinge, ebenso wie die nachträglich zur Entw. nötigen Azofarbstoffkomponenten in Wachstuch oder ähnlichen Stoffen mit Hilfe von Lsgg. oder Mitteln einverleibt, die das Wachstuch benetzen oder sich in ihm lösen oder von ihm oder dgl. aufgenommen werden. — Nach Anspr. 2 können die Azofarbstoffkomponenten in einem w. oder organ. Lösungsm. oder im Gemisch verwendet werden. (**D. R. P. 507 171** Kl. 57b vom 28/4. 1929, ausg. 12/9. 1930. **Zus. zu D. R. P. 487 247; C. 1930. I. 931.**) GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Photographischer Rollfilm*. Um den sonst bei Rollfilmen üblichen Lichtschutzstreifen zu ersparen, werden die Enden des lichtempfindlichen Films inaktin. gefärbt. Zur Färbung werden in W. l. u. in W. unl. Farbstoffe in organ. Lösungsmm. verwendet, denen W. zugesetzt ist. Zur Erzielung einer gleichmäßigen u. haltbaren Färbung können Gerbungsmittel u. Netzmittel, wie Na-Phenylacetat oder Saponin, zugesetzt werden. (**E. P. 331 042** vom 9/5. 1929, ausg. 17/7. 1930. **Zus. zu E. P. 308 693; C. 1929. II. 824.**) GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Gustav Reddelien** und **Werner Müller**, Leipzig), *Photographischer Entwickler*, gek. durch die Verwendung von N-Oxyäthylderivv. des *2,4-Diamino-1-oxybenzols* oder *N-Monoacyl-2,4-diamino-1-oxybenzols* oder der Kernsubstitutionsprodd. dieser Verbb., sofern sie keine Nitrogruppen enthalten, mit Ausnahme der an jedem N zweifach oxyäthylierten Körper. — Beispiel: In 1000 ccm werden gel.: 6,5 g Sulfat des *4-Oxyäthylamino-2-acetamino-1-oxybenzols*, 45 g krystallin. Na_2SO_3, 25 g K_2CO_3. (**D. R. P. 507 022** Kl. 57b vom 20/8. 1929, ausg. 11/12. 1930. **Zus. zu D. R. P. 454 839; C. 1928. I. 1352.**) GROTE.

Zeiss Ikon A.-G., Dresden (Erfinder: **Hans Tappen**, Berlin), *Schnelltrocknung von nassen photographischen Kolloidschichten mittels wasserentziehender Mittel*, dad. gek., daß dem wasserentziehenden Mittel solche Stoffe zugesetzt werden, die als Weichmachungsmittel für die Kolloidschicht wirken, ohne selbst hygroskop. zu sein oder diese Eig. der Kolloidschicht zu erteilen. — Beispielsweise kann das Entwässerungsbad aus einer 0,1%ig. Lsg. von $CO(NH_2)_2$ in A. bestehen. Dieselbe Wrkg. gibt der Zusatz von 1% Salicylsäure zum A. (**D. R. P. 507 021** Kl. 57b vom 21/2. 1930, ausg. 11/9. 1930.) GROTE.

„**Sirius**" **Kleuren-Film-Maatschappij**, Duin b. Utrecht, Holland, *Herstellung von zwei identischen Farbauszügen für ein photographisches Zweifarbenverfahren*, dad. gek., daß zwei Schichtträger verwendet werden, die ringsherum am Rande zusammengeklebt u. perforiert sind. (**D. R. P. 507 383** Kl. 57b vom 11/9. 1929, ausg. 16/9. 1930.) GROTE.

Jos-Pé Farbenphoto Ges. m. b. H., Hamburg, *Herstellen von Mehrfarbenbildern nach dem Absaugeverfahren*. Die Halogensilberemulsion des Matrizenfilms, von dem die einzelnen zum Relief entwickelten Teilfarbenbilder auf das gelatinierte Papier abgedruckt werden sollen, wird vor der Belichtung mit inaktin. Farbe angefärbt, um möglichst flache Gelatinereliefs zu erzielen u. so das Absaugen der Farben zu erleichtern u. schärfere Farbbilder zu erhalten. (**E. P. 330 997** vom 27/3. 1929, ausg. 17/7. 1930.) GROTE.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 18. Oktober 1930.