

Chemisches Zentralblatt.

1930 Band II.

Nr. 25.

17 Dezember.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Richard Willstätter, *Über die Beziehungen zwischen der chemischen Industrie und der Forschung*. Der Vf. schildert die Entw. der Industrie auf Grund der Forschungen wissenschaftlicher Institute u. der Arbeit der Fabriklaboratorien. Er erörtert krit. die heutigen Beziehungen zwischen Gelehrten u. Fabriksleitung u. weist die Wege, die zu einem größeren Einfluß der von Gelehrten geleisteten Arbeit auf die Industrie führen können. (Chem.-Ztg. 54. 793—95. 11/10. 1930.) JUNG.

A. Güntherschulze, *Atombenennung*. Die Atome lassen sich in 4 Gruppen einteilen: I. *Edelgase* sind weder bereit, Elektronen aufzunehmen, noch abzugeben. II. *Metalle* geben leicht Elektronen ab. III. *Amphotere* geben leicht Elektronen ab u. nehmen leicht Elektronen auf (z. B. Kohlenstoff). IV. *Binder* suchen Elektronen einzufangen (z. B. O, N, Cl usw.). — Die Bezeichnung „Binder“ für die IV. Gruppe vermeidet das verfehlte Wort „Metalloide“ u. kann ungeändert ins Englische übernommen werden. (Naturwiss. 18. 881—82. 17/10. 1930. Dresden.) SKALIKS.

K. P. Jakolew, *Zur Frage nach der Trennung der Isotopen*. Die zuverlässigste Methode zur Gewinnung von Isotopen in reinem Zustande ist die Methode der positiven Strahlen, die bisher infolge der großen experimentellen Schwierigkeiten nicht angewandt wurde. Vf. gibt die Beschreibung eines App., der es ermöglicht, mit Hilfe eines positiven Strahlenbündels geringe Mengen von Isotopen zu sammeln. Zur Trennung des Ne verwandt, gibt der App. die Möglichkeit, einige Zehntel cem des Gases zu sammeln. Die Spektralanalyse der erhaltenen Prodd. ergibt mit einer Genauigkeit bis zu 0,006 Å keinen Unterschied in den Spektren; die Analyse nach der Methode der positiven Strahlen kann noch nicht als abgeschlossen angesehen werden. (Ztschr. Physik 64. 378—91. 28/8. 1930. Moskau, Physik. Inst. d. Staatl. Univ.) LESZ.

Wilhelm Biltz, *Über die Nullpunktsvolumina krystallisierter organischer Stoffe*. Die bisherigen Ergebnisse über die Nullpunktsvolumina (vgl. z. B. C. 1927. I. 3) lassen sich beschreiben, wenn drei Prinzipien genügt wird: dem der Additivität, dem der konstitutiven Beeinflussung u. dem der Gleichräumigkeit. Das letzte bedeutet, daß ein Reagens in das Gitter eines zweiten Stoffes eingeht, ohne daß dieser eine nachweisbare oder nennenswerte Änderung seiner ursprünglichen Raumbeanspruchung erfährt. — Für organ. Stoffe liegen Messungen von HEUSE (C. 1930. II. 509) sowie unveröffentlichte Beobachtungen von W. FISCHER, E. WÜNNENBERG, A. SAPPER u. A. LEMKE vor, die sämtlich bei tiefen Temp. (—253° bzw. —195°) durchgeführt sind. Ordnet man in homologen Reihen die Mol.-Voll. nach der Anzahl C-Atome, so erhält man parallele Linien (*Additivität*) u. für die CH₂-Gruppe 13,7 cem; für aromat. Verb. ergibt sich für C₆H₂ 33 cem. — Die empir. *Inkrementen* für die einzelnen Gruppen lassen sich den *Nullpunktsräumen der Elemente* folgendermaßen zuordnen: Caromat. 5,4 = Graphit, C_{alk}phat.: 3,4 = Diamant; H: 5,8 = 1/2 H-Atom, O'': 10,9 = 1/1 O-Atom; O': 3,6 = 1/3 O-Atom. Die Fälle, in denen die Atome sich mit ganzzahligen Bruchteilen ihres Vol. am Aufbau eines Krystalls beteiligen, lassen sich geometr. auf Grund des Prinzips der *Gleichräumigkeit* verstehen. Besonders kennzeichnend ist der Fall der *Stickoxyde*:

	Nullpunkts-Vol.	Δ	
N ₂	27,4	— 0,2	} ~ Nullp.-Vol. des Sauerstoffs 10,9 = Nullp.-Vol. des Sauerstoffs
N ₂ O	27,2		
N ₂ O ₂	38,2	11,0	
N ₂ O ₃	42,3	4,1	
N ₂ O ₄	46,0	3,7	
N ₂ O ₅	49,1	3,1	

Das Ursächliche der Gleichräumigkeit bleibt noch völlig problematisch. — Statt des Wertes 13,7 für die CH_2 -Gruppe in homologen aliphatic. Reihen sollte man 15,0 ($C = 3,4$, $H = 5,8$) erwarten; der Wert 13,7 ist aber nur das rechner. Mittel der wegen der *Oszillationserscheinungen* alternierenden Werte. Das Mittel der oberen Extremwerte (15,2) kommt dem berechneten sehr nahe, wie die Raumverkleinerung bei unteren auf 12,2 zu deuten ist, bleibt ungewiß. — Raumbeanspruchung u. *Trennungsenergie* gehen symbat. — Das besonders große Vol. des *Methans* dürfte durch *Nullpunktenergie* zu erklären sein. — Für die von STAUDINGER untersuchten Polyoxymethylen-diacetate läßt sich die Annahme von STAUDINGER, daß $-CH_2-O$ -Gruppen mit „aufgerichtetem“ Sauerstoff vorliegen, auch raumchem. bestätigen. (Ztschr. Elektrochem. 36. 815—17. Sept. 1930. Hannover, Techn. Hochsch.; Göttingen, Univ.) KLEMM.

Max Born, *Zur Quantentheorie der chemischen Kräfte*. Die Ergebnisse der Arbeit wurden bereits C. 1930. II. 2349 mitgeteilt. (Ztschr. Physik 64. 729—40. 22.9. 1930. Göttingen.) LESZYNSKI.

Hans Erlenmeyer, *Studien zu einer dynamischen Stereochemie*. I. u. II. Während die klass. Stereochemie ihre Konfigurationen in einer affinen Geometrie, also ohne Berücksichtigung von Entfernungen u. Winkeln, beschreibt, muß die dynam. Stereochemie, deren Aufgabe es ist, Konfiguration u. Wrkg. der verschiedenen Moll. miteinander in Beziehung zu bringen, sich einer metr. Geometrie bedienen. Man kann entweder annehmen — wie dies meistens geschehen ist —, daß prakt. jedes Mol. eine *starr*e räumliche Konfiguration besitzt, oder man kann vermuten, daß jede Verb. aus räumlich isomeren Moll. besteht, deren verschiedene Konfigurationen energet. nicht gleichwertig sind, u. in einer durch die MAXWELLSchen Verteilungsgesetze bestimmten Häufigkeit vorkommen. Vf. sieht einen strikten Beweis für letztere Auffassung in den Überlegungen von EBEL u. BRETSCHER (C. 1929. II. 689) sowie von HINSHELWOOD über die Fähigkeit einer von der Reaktionsstelle entfernteren Bindung, Energie an erstere zu liefern, Überlegungen, die durch die Wellenmechanik bestätigt werden. Es ist anzunehmen, daß die chem. Wrkgg. der Moll. in einer „raumzeitlichen Gestalt“ derselben begründet sind. Um zu prüfen, welchen „chem. Abstand“ von einer bestimmten Valenz ein anderer Teil des Mol. hat, d. h. wie groß der Anteil des letzteren an der Gestalt der ersteren ist, sind die gewöhnlichen Valenzäußerungen ungeeignet. Als Methode kommt nach Ansicht des Vfs. nur die asymm. Synthese in Betracht, d. h. eine Synthese, die „aus symm. konstituierten Verb. unter intermediärer Benutzung opt. akt. Stoffe, aber unter Vermeidung jedes analyt. Vorganges opt. akt. Substanzen“ erzeugt. Als erstes Problem wird in der vorliegenden Arbeit die Frage behandelt, ob die Energiebewegung innerhalb der Mol. in allen Aggregatzuständen die gleiche ist, d. h. ob man Ergebnisse, die an Moll. im Gitter gewonnen wurden, auf die amorphen Phasen übertragen darf. Es wurde die Bromaddition an zimtsaure Salze von opt. akt. Basen als Beispiel gewählt. Mit (+)- α -Pipicolincinnamat (F. 96°) wurden sowohl in Chlf., wie im festen Zustand opt. inakt. Präparate von α, β -Dibromhydrozimtsäure erhalten, (+)- α -Pipicolinsäure gab kein zimtsaures Salz, aber im zimtsauren Salz des (+)-Cinchotins [hydriertes (+)-Cinchonin] (F. 195°) wurde ein Objekt gefunden, das in Chlf. bromiert ein Präparat gab, dem (nach dem Abtrennen der Base bestimmt) 58,3, 57,8, 58,2% (bei 3 Verss. bei 20,20, 0°) (+)-Zimtsäuredibromid zugrunde lagen, während die entsprechenden Werte bei 3 Verff. in der festen Phase 51,3, 51,9 u. 51,4 waren. Aus der auftretenden Differenz schließt Vf., daß in Lsg. u. im Krystall die beiden Moll. nicht struktident. sind. Die aus festem zimtsaurem Glucamin analog gewonnene Dibromhydrozimtsäure bestand zu 51,1% aus der (+)-Form. In Lsg. war der entsprechende Vers. nicht ausführbar, da das Salz in W. hydrolyt. dissoziiert, aber aus der wss. Lsg. an Tierkohle adsorbiertes Glucamincinnamat gab 54,2% (+)-Form. Hier erweist sich also die Fähigkeit zur asymm. Induktion abhängig von der morpholog. Struktur des Systems. — Während in der Natur die Asymmetrie offenbar zu 100% übertragen wird, scheint das im Laboratorium nicht möglich, was durch die ungünstige Wahl der Stoffe oder durch die morpholog. Unzulänglichkeit des Systems bedingt sein kann. (Helv. chim. Acta 13. 731—47. 1/10. 1930. Basel, Anstalt f. organ. Chem.) BERGM.

A. Schulze, *Über die Umwandlungspunkte von Metallen*. Zur Klärung der Frage, ob ein Metall Umwandlungspunkte besitzt oder nicht, wurden an verschiedenen, sehr reinen Stoffen Messungen der elektr. Leitfähigkeit, der Thermokraft u. der Ausdehnung in Abhängigkeit von der Temp. durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Zahlentafeln u. Kurven zusammengestellt. Daraus ergibt sich, daß das Zn u. das Bi keinen Umwandlungspunkt besitzen, Tl zeigt einen solchen bei 225°; Co weist 2 Umwandlungen auf,

u. zwar bei 450° u. bei 1128°. (Ztschr. Metallkunde 22. 194—97. 308—11. Sept. 1930. Berlin-Charlottenburg.) LÜDER.

Vernon Bosman, *Der Gleichgewichtszustand*. Das Streben nach einem Gleichgewichtszustand wird als Grundgesetz jeder Naturwissenschaft dargestellt. (Journ. chem. metallurg. mining Soc. South Africa 31. 28—37. Aug. 1930.) WRESCHNER.

Raymond Defay, *Die chemische Kinetik von Th. de Donder und die stabilen und metastabilen Gleichgewichte*. 2. Mitt. (I. vgl. C. 1930. I. 3635.) In Weiterführung der Ansichten der 1. Mitt. interpretiert Vf. aus mechan. u. elektr. Analogien die Funktionen seiner Gleichung der Rk.-Geschwindigkeit u. setzt sie in Beziehung zur Viscosität, der chem. Reibung u. den chem. Widerständen. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 16. 157—67. 1930.) LORENZ.

Louis J. Gillespie und James A. Beattie, *Thermodynamische Behandlung von chemischen Gleichgewichten in Systemen, die aus realen Gasen bestehen*. I. Entwicklung einer Näherungsgleichung für die Massenwirkungsfunktion und Anwendung auf die vorliegenden Werte des Haber-Gleichgewichts. Alle Gleichgewichtsdaten der Ammoniak-synthese, die den extremen Temp.-Bereich von 300 bis 952° u. das für diese Temp. extreme Druckgebiet von 10 bis 1000 at einschließen, stehen in Beziehung zur Kompressibilität u. zur spezif. Wärme der reinen reagierenden Gase. Die Beziehung läßt sich durch eine rationale einfache Gleichung für die Massenwirkungsfunktion darstellen. (Physical Rev. [2]. 36. 743—53. 15/8. 1930.) HEPPNER.

F. H. Jeffery, *Thermodynamische Untersuchungen der Molekularkonstitution einiger intermetallischer fester Lösungen bei Temperaturen unter der des Eutektikums*. (Vgl. C. 1930. I. 2049.) Thermodynam. Betrachtungen über ein System, in dem eine verd. feste Lsg. von Y in X beim Abkühlen von der eutekt. Temp. an eine verd. Lsg. von X in Y ausscheidet. (Trans. Faraday Soc. 26. 587—88. Okt. 1930. Cambridge, GOLDSMITH' Metallurg. Lab.) WRESCHNER.

F. H. Jeffery, *Die Molekularkonstitution der festen Lösung von Zinn in Blei bei Temperaturen unter der des Eutektikums*. (Vgl. C. 1928. II. 599.) Die in vorst. referierter Arbeit entwickelte thermodynam. Betrachtungsweise wird auf feste Lsgg. von Sn in Pb angewendet. (Trans. Faraday Soc. 26. 588—90. Okt. 1930. Cambridge, GOLDSMITH' Metallurg. Lab.) WRESCHNER.

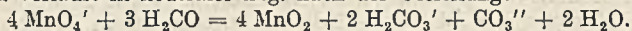
Eugene C. Bingham und Holmes J. Fornwalt, *Chemische Konstitution und Assoziation*. (Journ. Rheology 1. 372—417. Juli 1930. — C. 1930. II. 704.) BRISKE.

R. Fort und C. N. Hinshelwood, *Weitere Untersuchungen über die Kinetik von Oxydationsreaktionen bei Gasen*. (Vgl. C. 1930. II. 512.) Die Oxydationsrkk. von Methan, Methylalkohol u. Formaldehyd wurden untersucht, u. festzustellen, welche Rolle die chem. Konfiguration für die Rk.-Kinetik spielt. Methylalkohol u. Formaldehyd sind Zwischenprod. der Methanoxydation. Bei allen Rkk. zeigten sich folgende Charakteristica: 1. eine anfängliche Induktionsperiode, die beim Methan am deutlichsten ausgesprochen war; 2. eine auffallende Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit von der Konz. des brennbaren Gases bei relativ geringem Einfluß der O-Konz.; 3. eine merkliche Abnahme der Rk.-Geschwindigkeit in kleinen Gefäßen. Diese Erscheinungen lassen sich durch Annahme eines „Ketten“-Mechanismus am besten erklären. Die Wrkg. dieses Mechanismus scheint von einer besonderen chem. Konfiguration der reagierenden Moll. nicht abzuhängen, solange die notwendige Energie verfügbar ist. Die Beziehung zwischen Rk.-Geschwindigkeit u. Gefäßgröße wurde beim Methylalkohol eingehend untersucht, bei dieser Oxydation scheinen die Ketten erst an der Gefäßwand zu enden, im Gegensatz zur Oxydation von Bzl., bei der die Ketten hauptsächlich im Gas enden, wenn das Gefäß nicht sehr klein ist. Der Einfluß der Wände hängt nicht nur von den Dimensionen des Gefäßes ab, sondern auch von der Natur der Oberfläche. Beim Abbrechen der Ketten, die die Wand erreichen, kann vielleicht die adsorbierte O-Schicht eine wichtige Rolle spielen. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 129. 284—99. 1/10. 1930.) WRESCHNER.

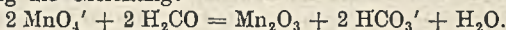
G. F. Brett, *Die durch Elektronen aktivierte Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff*. In Fortsetzung der Unterss. von CARESS u. RIDEAL (vgl. C. 1927. II. 1928) wurde die Geschwindigkeit der durch Elektronen aktivierten Rk. von N u. H als Funktion der Elektronengeschwindigkeit bestimmt. Gemessen wurde dabei die durch Ausfrieren des Rk.-Prod. erzeugte Druckänderung mit Hilfe eines PIRANISCHEN Manometers. Die Rk.-Geschwindigkeit steigt stark an mit steigender Elektronengeschwindigkeit: 17,0 V entsprechen der Bldg. von N_2^+ ; 18,5 V von $H + H^+$; 20,5 V von N_2^+ ; 24,5 V von $N + N^+$; 27,0 V von $N + N^+$ u. oder $H + H^+$. (Proceed.

Roy. Soc., London Serie A 129. 319—27. 1/10. 1930. H. H. WILLS Physikal. Lab.) WRESCHNER.

Josef Holluta und August Mutschin, *Die Kinetik der Permanganatreduktion durch Formaldehyd in neutraler Lösung*. Die Red. des KMnO_4 durch Formaldehyd in neutraler Lsg. wurde in bezug auf ihre Stöchiometrie, ihren Verlauf u. ihre Geschwindigkeitsverhältnisse untersucht; die Vers.-Methodik war die gleiche, wie sie von HOLLUTA (vgl. C. 1924. I. 1495) beschrieben wurde. Die Permanganatred. durch Formaldehyd verläuft in neutraler Lsg. nach der Gleichung:



Bei einem Überschuß von Formaldehyd treten Störungen ein, die in einer Weiterred. des Rk.-Endprod., des MnO_2 , bestehen; bei sehr großen Überschüssen gilt daher für den Gesamtvorgang die Gleichung:



Die Rk. verläuft nach der zweiten Ordnung. Es zeigen sich Anfangsstörungen, wie sie für eine durch ein End- oder Zwischenprod. katalysierte Rk. charakterist. sind. Überschüsse an Red.-Mitteln vermögen diese Störungen sowie eine beständige Geschwindigkeitszunahme mit steigendem Rk.-Fortschritt nicht zu beseitigen. Als Zwischenprod. der Rk. entsteht Ameisensäure, deren H-Ionen nur teilweise neutralisiert werden können. Als Ursache der Anfangsstörungen wurde die intermediäre Bldg. von H-Ionen erkannt. Die Anfangsbeschleunigung der Rk. verschwindet schon bei Zusatz zu geringer Mengen von OH-Ionen, daß diese nur einen geringen Bruchteil der H-Ionen zu neutralisieren vermögen, die gebildet werden können. Daher üben auch sehr geringe Mengen von OH-Ionen einen stark beschleunigenden Einfluß auf die Gesamtrk. aus. Die Ursache der Geschwindigkeitssteigerung mit fortschreitender Rk. ist der raschere Verlauf der Folgerk., der Permanganatred. durch die intermediär gebildete Ameisensäure. Die Neutralsalzwirkg. auf die Rk.-Geschwindigkeit wurde untersucht u. nur bei sehr geringen Zusätzen teilweise im Einklang mit der Theorie gefunden. Die steigende Intensität dieser Wrkg. mit steigendem Rk.-Fortschritt läßt sich teilweise durch den stufenweisen Verlauf des Gesamtvorganges erklären. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 150. 381 bis 400. Okt. 1930. Brünn, Deutsche Techn. Hochschule.) WRESCHNER.

B. Lockspeiser, *Experimentelle Untersuchung über die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen einem plastischen kristallinen festen Körper und seiner Lösung*. Die Gleichgewichtsbedingungen für J in Berührung mit seiner wss. Lsg. wurden in geschlossenen Temp.-Kreisen untersucht. Die Gleichgewichtsbedingungen bei einer gegebenen Temp. ändern sich mit der Geschichte des Systems. Auch der Kurvenverlauf u. Berechnungen des Temp.-Koeffizienten der Mol.-Lösungswärme sprechen für Irreversibilität des Systems. (Trans. Faraday Soc. 26. 605—23. Okt. 1930.) WRESCHNER.

Mary W. Porter, *Die Brechungsindices von Mischkrystallen Magnesiumsulfat-Zinksulfat*. Die 3 Brechungsindices für Na-Licht der reinen Komponenten u. von 9 Mischungen wurden mit einem ZEISS-Halbkugelinstrument nach ABBE bestimmt. Die Mischkrystalle wurden aus Lsg. gewonnen. — Sämtliche 3 Indices sind lineare Funktionen der Zus., gleichgültig, ob diese in Gew., Vol- oder Mol.-Proz. ausgedrückt wird. Die reinen Salze haben folgende Indices u. D.D.:

	α	β	γ	D.
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	1,4321	1,4551	1,4605	1,679
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	1,4567	1,4800	1,4840	1,968

(Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 75. 288—300. Okt. 1930. Oxford.) SKALIKS.

Sigeru Yamane, *Das Stufenphänomen bei der Entwässerung des Calciumsulfats*. Bei der Entwässerung von $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ durch Erhitzung (200—700°) vermindert sich das Gewicht stufenweise je nach der Höhe der Erhitzungstemp., d. h. es existieren entsprechende konstante Gewichte in bezug auf verschiedene fixierte Erhitzungstemp. Die Ursache dieses Stufenphänomens wird untersucht, u. Vf. ermittelt, daß das Adsorptionswasser, das an der gewöhnlichen Oberfläche der festen Phase oder an der inneren Oberfläche neu gebildeter Krystalle adsorbiert ist, wahrscheinlich eine große Rolle für das Phänomen spielt. Diese innere Oberfläche stammt von den kleinen Poren u. Kanälchen zwischen fast gleich orientierten „Gitterblöcken“, die sich nach SMEKAL in scheinbar einheitlichem Krystall finden. Durch

die Temp.-Erhöhung tritt das Adsorptionswasser allmählich aus. [In Esperanto.] (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 12. 126—31. 15/11. 1929.) G. HAAS.

W. F. Seyer und Eric Todd, *Die Löslichkeit von Natriumcarbonat und eine Methode zur Bestimmung von Löslichkeiten bei hohen Temperaturen*. Best. der Löslichkeit von Na_2CO_3 in W. zwischen 16,6° u. 173° ergibt bis 46,5° gute Übereinstimmung mit der Tabelle in MELLOR (Treatise on Inorganic Chemistry, II, 755), bei höheren Temp., besonders oberhalb 100°, einen Abfall. Übergangspunkt, wahrscheinlich von $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. Na_2CO_3 , bei ca. 149°. Die Löslichkeit von Na_2CO_3 in W. nimmt mit steigender Temp. noch rascher ab, als diejenige von $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 23. Sect. III. 67—70. 1930.) KRÜGER.

Edward John Salstrom und G. McP. Smith, *Der gegenseitige Einfluß der Anwesenheit von Natriumsulfat und Kaliumsulfat auf deren Löslichkeit in Wasser*. Als Ausgangsmaterial haben Vff. Leitfähigkeitswasser ($< 2 \cdot 10^{-6}$) u. sorgfältigst gereinigtes u. getrocknetes Na_2SO_4 u. K_2SO_4 benutzt. Die Vers.-Temp. betrug $25 \pm 0,02^\circ$ u. wurde durch einen Thermostaten von 350 Liter W. konstant erhalten. Zu den Löslichkeitsbest. wurden die genau abgewogenen Salze zu vorher abgewogenem W. zugefügt u. 18 Stdn. im Thermostaten geschüttelt. Nach mehrstd. Stehen im Thermostaten wurde mit einer gewogenen Pipette eine Analysenprobe entnommen, der Rest weitere 6 Stdn. geschüttelt u. dann nach erneutem Absitzen eine weitere Probe genommen. Die Proben wurden bei 180° getrocknet u. unter den üblichen Kautelen zur Gewichtskonstanz auf 0,5 mg gebracht. Zu jedem Vers. wurden 3 Parallelproben angesetzt. Die in der Vorunters. für K_2SO_4 in W. gefundene Löslichkeit stimmte prakt. völlig mit den Angaben der Literatur überein. — Alle Lsgg. wurden nach Gewichtsnormalität angesetzt (wobei Vff. gewichtsnormal als 1 g-äquiv. pro 1000 g W. definieren). Die Löslichkeit von K_2SO_4 in 0,4, 0,8, 1,2, 1,6 u. 2,0 gew.-n. Na_2SO_4 stieg bis zu 1,0 gew.-n. Na_2SO_4 an; darüber hinaus nahm sie langsam wieder ab u. in 2,0 gew.-n. Na_2SO_4 war sie etwas kleiner als in W. Aussalzende Wrkg. des Na_2SO_4 scheint bei einer Konz. von 0,8 gew.-n. zu beginnen u. wird bei 1,6 u. 2,0 gew.-n. beträchtlich. Die Analyse des nach dem Schütteln mit 1,2, 1,6 u. 2,0 gew.-n. Na_2SO_4 verbleibenden Bodenkörpers deutete auf ein Doppelsalz $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{K}_2\text{SO}_4$, doch handelt es sich hier wohl um eine Reihe isomorpher Mischungen, deren Endglied der Glaserit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$) bildet (vgl. VAN'T HOFF, Ztschr. physikal. Chem. 56 [1906]. 212). Die Best. der Löslichkeit von Na_2SO_4 in K_2SO_4 -Lsgg. konnte wegen der geringeren Löslichkeit des letzteren nur bis zu einer Gewichtsnormalität an K_2SO_4 von 1,2 durchgeführt werden. Die Löslichkeit des Na_2SO_4 nahm mit der Konz. des K_2SO_4 schneller zu als im umgekehrten Falle die des K_2SO_4 . Die aussalzende Wrkg. des K_2SO_4 war bei 0,8 gew.-n. noch sehr gering, bei 1,2 gew.-n. bereits deutlich ausgesprochen. Das im Überschuß zugesetzte Na_2SO_4 war beim Schütteln teilweise in das Dekahydrat übergegangen; eine dem Doppelsalz beim K_2SO_4 in Na_2SO_4 -Lsg. entsprechende neue feste Phase wurde hier nicht beobachtet. (Journ. physical Chem. 34. 2241—49. Okt. 1930. Univ. of Washington, Chemistry Department.) HARTNER.

K. Clusius und C. N. Hinshelwood, *Neue Fälle homogener Gaskatalyse*. Zusammenfassender Bericht. (Vgl. C. 1930. II. 2865.) (Ztschr. Elektrochem. 36. 748—49. Sept. 1930. Oxford.) KLEMM.

J. C. W. Frazer, *Achter Bericht des Ausschusses für Kontaktkatalyse*. Zusammenfassender Bericht über Arbeiten auf dem Gebiet der Katalyse aus dem Jahr 1929 mit gelegentlichen histor. Exkursionen. (Journ. physical Chem. 34. 2129—79. Okt. 1930. National Res. Council, Div. of Chemistry and Chem. Techn.) HARTNER.

I. E. Adadurov, D. A. Deribass und P. J. Krajnij, *Dissoziation des Gipses in Gegenwart von Katalysatoren*. Es wurde versucht, die Dissoziationstemp. des CaSO_4 durch Zusatz von Katalysatoren zu erniedrigen. Als Katalysatoren wurden Substanzen gewählt, die Strahlen gleicher Wellenlängen emittieren, wie die Elemente des CaSO_4 u. die nach der CHWOLSONSchen Formel $Q = 28,44/\lambda$ berechnet ($Q =$ die für die Mol.-Zers. erforderliche Menge cal, $\lambda =$ Wellenlänge) über genügende Energiemengen verfügen. Für die Dissoziation von CaSO_4 ist $\lambda = 2444,13 \text{ \AA}$. Für die Aktivierung der CaSO_4 -Zers. kommen also nur solche Stoffe in Frage, die Strahlen dieser Wellenlängen, allenfalls nicht solche kleinerer Wellenlänge, emittieren. Katalysatoren mit $\lambda 4114$ bis 2576 \AA werden das CaSO_4 hauptsächlich am Ca-Atom sprengen u. bei niedrigen Temp. ausschließlich SO_3 ergeben. Mit Katalysatoren $\lambda = 2576—1545 \text{ \AA}$ wird man ein Gemisch von SO_3 u. SO_2 erhalten, während solche der λ unter 1545 \AA ausschließlich SO_2 liefern werden, namentlich bei hohen Temp. Diese theoret. Voraussetzungen wurden

in mehreren Versuchsreihen nachgeprüft, u. sie führten zu folgenden Schlüssen: Sämtliche, nach obiger Regel gewählten Katalysatoren ergaben bereits bei 600° einen größeren %.-Geh. an SO₃, während bei einfacher therm. Zers. des CaSO₄ bei dieser Temp. kaum 0,18% SO₃ erhalten werden können. So ergab z. B. (CaSO₄ + SiO₂) + 1% MnO₂ bei 500° 12,9% SO₃ (kein SO₂), bei 550° 20,54% SO₃ (1,55% SO₂), bei 600° 22,08% SO₃, u. bei 650° 19,95% (der theoret. Menge) SO₃. Bei 800° ergeben: 6% MnO₂, 29,07%, 5% Al₂O₃ + 1% Bi₂O₃, 30,48%, 1% WO₃, 31% u. 3% WO₃, 33,0% der theoret. möglichen SO₃-Menge, was einer Herabsetzung der Zers.-Temp. des CaSO₄ um 400° entspricht. Daß es sich hierbei um eine typ. Kontaktrk. handelt, wird dadurch bewiesen, daß 1. die Aktivierung der CaSO₄-Zers. z. B. durch Fe₂O₃ oder MnO₂ mit der Temp. erst zunimmt, dann ein Maximum erreicht, um bei weiterer Temp.-Steigerung wieder abzunehmen, 2. die Katalysatorwrkg. wird durch Zusatz von Aktivatoren stark erhöht; so ergab 5% CuO bei 700° 8,43%, 5% CuO + 1% Bi₂O₃ 19,38% SO₃. Im Gemisch mit MnO₂ wirkte dagegen Bi₂O₃ antikatalyt., u. 5% MnO₂ + 1% Bi₂O₃ ergaben 6,35% SO₃ gegen 11,2% mit 5% MnO₂. Mit Ag₂O wurde maximal (bei 700°) 17,24%, mit Na₂O 21,48% SO₃ bei der gleichen Temp. erhalten. Zn ergab 29,98%, W 31,58% der theoret. SO₃-Menge. Für die Aktivität eines Katalysators ist die zusammenfallende Wellenlänge der Strahlen des Katalysators u. der zu katalysierenden Substanz ein sehr wichtiges Anzeichen. Je größer diese Wellenlänge, d. h. je kleiner die von ihr getragene Energie, um so kleiner wird der Effekt der Katalyse bei gleicher Temp. sein. Für die Sprengung der Bindung an einem bestimmten Atom im Mol. muß die Wellenlänge eine bestimmte Größe haben, d. h. eine bestimmte Mindestmenge an Energie enthalten, anderenfalls die Dissoziation unmöglich ist. Dementsprechend haben Katalysatoren mit λ 4114—2576 Å, bestätigt an Veras. mit Mn, Co, Fe, Mo u. W, das Mol. des CaSO₄ nur am Ca-Atom sprengen können unter Bldg. von SO₂. Katalysatoren mit λ 2575 bis 1545 Å, bestätigt an Veras. mit Cu, Bi usw., ergeben neben SO₃ auch SO₂, u. zwar um so mehr SO₂, je kürzer die Wellenlängen sind. So ergaben 6% Ag₂O bei 700° (neben SO₃) 3,96% SO₂, 6% Na₂O nur 4,85% SO₂. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Khimii] 8. 509—31. 1930. Odessa, Inst. angew. Chem.) SCHÖNFELD.

H. A. Bahr und V. Jessen, *Die Kohlenoxydspaltung am Kobalt*. Die CO-Spaltung an fein verteiltem Co hängt stark von der Temp. ab; bei genügender Temp.-Erniedrigung (auf ca. 225°) verläuft die Kohlungskurve zur Zeitachse parallel, d. h. Co ist nicht imstande, die CO-Spaltung dauernd zu katalysieren, u. die Spaltung kommt zum Stillstand, wenn das Co in das Carbid Co₃C mit 9,24% C umgewandelt worden ist. Der schließlich parallele Verlauf der Kurve ist jedoch an sich, ohne nachfolgende Analyse mit mol. H₂, noch kein Beweis für die Existenz eines entsprechenden Carbids. Co₃C ist oberhalb 225° nicht beständig, sondern zerfällt unter Abscheidung des carbid. C oder eines Teils desselben als elementaren C; ein gekohltes Co-Präparat enthält daher mit steigender Herst.-Temp. fallende Mengen carbid. gebundenen C. Höhere Gehh. an solchem lassen sich jedoch auch bei höheren Temp. durch Vorkohlen des Co-Pulvers bei niedriger Temp. erreichen. Über 300° zerfällt Co₃C in jedem Fall rasch, doch sind auch bei weit höheren Temp. noch geringe Mengen carbid. gebundenen C nachweisbar. Keine Anzeichen für das Vorhandensein anderer Carbide. In den mit CO gekohlten, fein verteilten Co-Präparaten kann der carbid. gebundene C durch Behandeln mit mol. H₂ bei 240—250° als CH₄ ermittelt werden; Rk. des gleichzeitig vorhandenen freien C mit H₂ unter CH₄-Bldg. erst bei höherer Temp., zweckmäßig 400° u. darüber. Auch Ni u. Fe besitzen die Fähigkeit, bei genügend hoher Temp. freien C in CH₄ überzuführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2226—37. 17/9. 1930.) KRÜGER.

William D. Henderson, *The new physics in everyday life*. Chicago: Lyons & Carnahan 1930. (798 S.) 12°. fab. \$ 1.60.

Cecil V. King and Worth Wade, *College chemistry quiz book: for Kendall's Smith's college chemistry*. New York: Century 1930. (214 S.) 12°. \$ 1.50.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

G. Wataghin, *Über die Unbestimmtheitsrelationen der Quantentheorie*. Aufstellung einer neuen Art von Unbestimmtheitsrelationen. (Ztschr. Physik 65. 285—88. 16/10. 1930. Turin.) LESZYNSKI.

Jenö Wigner, *Statistik zusammengesetzter Systeme nach der neueren Quantenmechanik*. Es wird die Frage untersucht, durch welche Statistik (BOLTZMAN, FERMI, BOSE) man die Entartungserscheinungen, statist. Gewichte usw. von zusammen-

gesetzten Systemen (Atomen u. Moll.) beschreiben kann. Zur Entscheidung der Frage wird die Wellenfunktion eines Gases, bestehend aus den betreffenden Atomen bzw. Moll., aufgeschrieben, u. aus dieser Funktion abgelesen, ob das ganze System FERMISCHER oder BOSESCHER Statistik genügt, je nachdem die Anzahl der das System aufbauenden FERMISCHEN Elementarteilchen ungerade oder gerade ist. Für Atomkerne ist die Bedingung, daß man sie als Massenpunkte ansehen kann, bei opt. Vers. allenfalls erfüllt. Die Bandenspektren zeigen in der Tat eine Bestätigung der Theorie. Das Wasserstoffspektrum (Grundzustand $^1\Sigma_+$) zeigt, daß der H-Kern FERMISCHER, das Stickstoffspektrum (Grundzustand $^2\Sigma_+$), daß der N-Kern ebenfalls FERMISCHER, das Sauerstoffspektrum (Grundzustand $^3\Sigma_-$), daß der O-Kern BOSESCHER Statistik genügt. (Mathemat. Naturwiss. Anzeiger Ungar. Akad. Wiss. 46. 576—82. 1929. Sep.) SAILER.

K. Nikolsky, *Bemerkung über quantenmechanische Matrixgeometrie.* (Ztschr. Physik 65. 273—79. 16/10. 1930. Leningrad.) LESZYNSKI.

Elemér Császár, *Untersuchungen aus dem Gebiete der neueren Quantentheorie.* Vf. weist nach, daß die in der SCHRÖDINGERSCHEN Wellen- oder Amplitudengleichung auftretende Funktion ψ die Eig. hat, daß das $\int_0^T \Delta \psi / \psi dt$ für period. Bewegungen

adiabat. invariant ist, wenn man einen Parameter der Bewegung einer unendlich langsamen Veränderung unterwirft. Daraus folgt der Zusammenhang der Funktion ψ mit den Quantenintegralen. Der obige Satz wird auf spezielle Fälle angewendet: auf den harmon. Oscillator, auf die KEPLER-ELLIPSE. In der Folge behandelt Vf. ein Störungsproblem: das Problem des anharmon. Oscillators, u. berechnet die wichtigsten neueren thermodynam. Formeln für Systeme, die aus solchen Elementen bestehen. (Mathemat. Naturwiss. Anzeiger Ungar. Akad. Wiss. 46. 584—600. 1929. Sep.) SAILER.

Georg Rumer, *Zur Wellentheorie des Lichtquants.* Einordnung der MAXWELLSCHEN Gleichungen in das allgemeine Schema der relativist. Wellenmechanik. (Ztschr. Physik 65. 244—52. 16/10. 1930. Göttingen, Inst. für theor. Physik.) LESZYNSKI.

Fritz Sauter, *Zur Lösung der Diracschen Gleichungen ohne Spezialisierung der Diracschen Operatoren.* II. (I. vgl. C. 1930. II. 2225.) (Ztschr. Physik 64. 295—303. 28/8. 1930. München.) LESZYNSKI.

V. Ambarzumian und D. Iwanenko, *Über eine Folgerung der Diracschen Theorie der Protonen und Elektronen.* Aus der DIRACSCHEN Theorie folgt für die Elektronen der Verlust ihrer Individualität im Kerne. (Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk U. S. S. R.] Serie A. 1930. 153—55. Leningrad.) LESZ.

V. Ambarzumian und D. Iwanenko, *Zur Frage nach Vermeidung der unendlichen Selbststrückwirkung des Elektrons.* (Ztschr. Physik 64. 563—67. 4/9. 1930. Charkow, Physik.-Techn. Inst.) LESZYNSKI.

F. L. Arnot, *Der Durchgang eines Elektronenstrahls durch einen feldfreien geschlossenen Raum.* Mit einem schon früher beschriebenen App. (vgl. C. 1930. I. 326) wurden die Felder untersucht, die durch einen Elektronenstrahl beim Durchgang durch einen sonst feldfreien Raum erzeugt werden. Zwei voneinander unabhängige Methoden wurden angewendet: 1. eine Messung der Winkel- u. Geschwindigkeitsverteilung der positiven Ionen, die längs des Elektronenweges erzeugt werden; 2. eine Messung der Elektronenkonz. rings um den Elektronenstrahl mit Hilfe der LANGMUIRSCHEN Sondenelektrode. Es zeigte sich, daß die von einem Elektronenstrahl passierte Kammer völlig von einem Gas langsamer Elektronen erfüllt ist, deren MAXWELLSCHES Geschwindigkeitsverteilung einer Temp. von einigen 1000° absol. entspricht. Infolge der Konz.-Gradienten im Elektronengas bestehen radiale Potentialgradienten um den Elektronenstrahl, wodurch die längs der Strahlung entstandenen positiven Ionen senkrecht zum Strahl beschleunigt werden. Die Intensität des positiven Ionenstroms u. die mittlere Geschwindigkeit der Ionen an einem Punkt außerhalb des Strahls sind in dem untersuchten Gebiet annähernd lineare Funktionen der Ionendichte längs des Elektronenstrahls. (Proceed. Roy. Soc. London. Serie A. 129. 361—77. 1/10. 1930. Cambridge, Trinity College.) WRESCHNER.

Carl T. Chase, *Die Streuung schneller Elektronen durch Metalle. I. Die Empfindlichkeit des Geigerschen Spitzenzählers.* (Vgl. C. 1930. I. 794.) Der untersuchte GEIGERSCHE Spitzenzähler von zylindr. Form, dessen offenes Ende mit einer dünnen Metallfolie geschlossen ist, weist eine Abhängigkeit von der Spannung für Elektronen verschiedener Geschwindigkeit auf. Für größere Geschwindigkeiten sind höhere Spannungen notwendig. (Physical Rev. [2] 36. 984—87. 1/9. 1930. New York, Univ. Heights.) BRILL.

Hans Bartels und Herbert Noack, *Zur Theorie der Streuung langsamer Elektronen in Gasen und deren Anwendung auf die experimentelle Methodik*. Durch geeignete Begrenzung der Problemstellung wird der Streuungstheorie eine Form gegeben, die — ohne formal sehr kompliziert zu werden — doch so allgemein ist, daß sie allen Faktoren Rechnung trägt, die für die Anwendung auf spezielle experimentelle Probleme wesentlich sind. An einer Reihe von Beispielen wird dann die Theorie zur Unters. bestimmter Elektronenstoßmethoden angewandt, wobei sich ergibt, daß in allen Fällen bei der Auswertung der Meßergebnisse Faktoren unbeachtet geblieben sind, die das Ergebnis wesentlich beeinflussen. Auf die Möglichkeit der Behandlung der Methoden zur Unters. des *Ramaneffekts* in analoger Form wird hingewiesen. (Ztschr. Physik **64**. 465—98. 4/9. 1930. Danzig, Techn. Hochsch.)

LESZYNSKI.

E. C. G. Stueckelberg und Philip M. Morse, *Berechnung des Wirkungsquerschnitts für die Vereinigung von Elektronen mit Wasserstoffionen*. (Vgl. C. **1930**. II. 868.) Die Wahrscheinlichkeit, mit der eine positive Punktladung ein passierendes Elektron in Abhängigkeit von dessen Geschwindigkeit einfängt, wird nach wellenmechan. Ansätzen im Polarkoordinaten berechnet; dies ergibt den Bruchteil der Bldg. eines quantisierten Endzustands mit der Hauptquantenzahl n aus der Zusammenfügung der Werte für die einzelnen l -Werte. Die Resultate lassen sich als Wirkungsquerschnittsgrößen angeben u. mit den Experimenten über die Neutralisierung von Alkalimetallionen vergleichen. Die theoret. Übergangswahrscheinlichkeiten zeigen folgenden Gang: in einer Termfolge sowohl wie für die Summen der Terme von gleichem n (verschiedenem l) fallen die Werte mit wachsendem n ; sie sind für verschiedene l in der Reihenfolge abgestuft: $D > F > P > S$ -Terme. Die absol. Wirkungsquerschnitte für die 2- u. 3-quantigen Terme des H-Atoms liegen bei 10^{-20} bis 10^{-21} qcm. Die Übereinstimmung mit den Werten von MOHLER aus Experimenten am Cs ist gut, weniger gut für die Bldg. des Cs im 1 S -Grundzustand, der durch die Rechnung am H-Atom am schlechtesten anzunähern ist. (Physical Rev. [2] **36**. 16—23. 1/7. 1930. Princeton Univ., Palmer Phys. Lab.)

BEUTLER.

L. Goldstein, *Ausschließungsprinzip und intramolekulare Statistik*. Bemerkungen über die Anwendbarkeit des PAULI-Prinzips auf die Potential- u. Ladungsverteilung in zweiatomigen Moll. (Compt. rend. Acad. Sciences **191**. 521—22. 29/9. 1930.)

L. Ebert, *Elektronenanordnung in Atomen und Molekülen*. (Vgl. C. **1930**. II. 352.) Populäre Darst. (Umschau **34**. 677—79. 23/8. 1930.)

LESZYNSKI.

R. d'E. Atkinson, *Über Resonanz und Dämpfung in der Theorie des Atomkerns*. Es wird gezeigt, daß das Verh. der einfachen Modelle eines radioaktiven Kernes sehr genau einem opt. Resonanzfall entspricht, so daß die natürliche Dämpfung (Zerfallskonstante) aus der „Linienbreite“ der SCHRÖDINGERSchen „verwaschenen Eigenwerte“ berechnet werden kann. Das Resultat stimmt genau mit der FOWLER-WILSONschen Formel (C. **1929**. II. 2530) u., soweit Unterschiede in dem Modell nicht Änderungen einführen, auch mit der Formel von ATKINSON u. HOUTERMANS (C. **1929**. II. 1130) überein. Es wird weiter der Einfluß dieser Resonanz auf die Eindringungswahrscheinlichkeit untersucht; es zeigt sich eine qualitative Gültigkeit der GAMOWschen Formel (C. **1929**. II. 7), gleichgültig, ob nur die Resonanzeindringung oder nur die gewöhnliche Durchlässigkeit oder beide tatsächlich vorhanden sind. (Ztschr. Physik **64**. 507 bis 519. 4/9. 1930. New Brunswick, N. Y., Rutgers Univ. Physic. Dep.)

LESZYNSKI.

Bertil Flodin, *Über ein statisches Atommodell des Wasserstoffatoms*. VI. betrachtet ein dem THOMSON-KELVINSchen ähnliches Atommodell: das Proton besteht aus einem kugelförmigen Kern, dessen Ladungsdichte nach außen abnimmt, u. in dem sich das punktförmige Elektron befindet; erfahrungsgemäß bestehen stabile Gleichgewichtslagen des Elektrons. Radiale Schwingungen des Elektrons um die Gleichgewichtslage bewirken die Strahlung; die Schwingungen werden bei Zusammenstoßen des Elektrons mit Protonen oder neutralen Atomen angeregt. Auf dieser Grundlage behandelt VI. das RITZsche Kombinationsprinzip, den STARK-Effekt u. den ZEEMAN-Effekt. Die Ergebnisse sind mit der Erfahrung im Einklang. (Soc. Scient. Fennica Comment. phys. math. **5**. No. 10. 19 Seiten. Mai 1930.)

LORENZ.

Henry L. Brose und E. H. Saayman, *Der Atomdurchmesser von Wasserstoff und den Edelgasen, verglichen mit Elektronen sehr niedriger Geschwindigkeit*. Auf Grund vereinfachender Annahmen wird die Zerstreuung von Elektronen durch neutrale Atome berechnet. Dabei ergaben sich Zusammenhänge, die einen Schluß auf die relative Größe von Elektron u. zerstreuem Atom zulassen. (Nature **126**. 400—01. 13/9. 1930.)

HEPPNER.

D. Motzok, *Mehrdimensionale Symmetrie und Substitutionstheorie*. Erweiterung der Symmetrielehre auf mehrdimensionale Räume. Dieses Gebiet der Mathematik scheint in Verb. mit den Theorien der Atomphysik zu stehen. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 75. 345—62. Okt. 1930. Moskau [Bergakademie], Inst. f. Nichteisenmetalle.)

SKALIKS.

J. E. Lennard-Jones, *Bemerkung über die Abhängigkeit der Gitterdimensionen von der Kristallgröße*. Die von RANDALL, ROOKSBY u. COOPER (vgl. C. 1930. II. 3506) wahrscheinlich gemachte Abhängigkeit der Gitterabstände von der Kristallgröße wird mathemat. untersucht, ausgehend von der allgemeinen Formel $\lambda r^{-n} - \mu r^{-m}$ für die Kräfte zwischen den Kristallbausteinen, worin das 1. Glied die Abstoßung, das 2. die Anziehung repräsentiert. Für den Fall des nicht aus Ionen aufgebauten, einfach-kub. Gitters ist eine Zunahme der Gitterdimensionen mit der Partikelgröße zu erwarten, für Ionengitter umgekehrt eine Abnahme. Beispielsweise tritt beim Übergang vom unendlich ausgedehnten Kristall zum Molekül bei Argon eine Vergrößerung der Atomabstände um 30%, bei NaCl eine Verkleinerung um etwa 18% ein. (Ztschr. Kristallographie, Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 75. 215—16. Okt. 1930. Bristol.)

SKALIKS.

Paul Niggli, *Stereochemie der Kristallverbindungen*. II. *Komplexe Verbindungen A.B.* (I. vgl. C. 1930. II. 1656.) Die erste Mitt. betrachtete Verb. *AB*, in denen *A* u. *B* einatomig waren. Es werden nun Verb. untersucht, bei denen *A* oder *B* ein polyatomares Radikal mit Zentralatom ist. In *AB* wird *B* durch [*BX_n*] bzw. *A* durch [*AX_n*] substituiert u. 1. die Bedingungen diskutiert, unter welchen die Systemsymmetrie für *A* u. *B* gewahrt bleibt, 2. die Symmetrierniedrigung für *A* u. *B* bei der Radikalsubstitution untersucht. — Der Inhalt der Abhandlung entzieht sich einer kurzen Wiedergabe. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 75. 228—64. Okt. 1930. Zürich, Mineralog. Inst. d. Eidg. Techn. Hochschule.)

SKAL.

Edgar T. Wherry, *Vorschläge zu einer allgemeinen Benennung der Kristallformen*. Tabellar. werden für die einzelnen Kristallsysteme die dabei auftretenden Formen zusammengestellt u. dafür gebräuchliche Benennungen vorgeschlagen. (Amer. Mineralogist 15. 418—27. Sept. 1930. Washington D. C.)

ENSZLIN.

Shigetaka Shimura, *Strukturuntersuchung von Zementit*. Es wurde reines Fe₃C u. Mn-haltiges Fe₃C untersucht. Das Spiegeleisen wurde in größeren Kristallindividuen erhalten, so daß außer den anderen Methoden auch eine Spektrometrierung möglich wurde. Es zeigte sich, daß in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten der Austausch von Fe durch Mn höchstens nur eine geringe Kontraktion des Elementarkörpers erfolgen läßt. Es sind folgende Daten erhalten worden: Zementit: $a = 4,511 \text{ \AA}$; $b = 5,04 \text{ \AA}$; $c = 6,73 \text{ \AA}$ u. Spiegeleisenkristall: $a = 4,50 \text{ \AA}$; $b = 5,03 \text{ \AA}$; $c = 6,72 \text{ \AA}$. Weiterhin wurde v_h^{16} als die zutreffende Raumgruppe gefunden. Die Atomlagen für die vier in der Elementarzelle vorhandenen Moll. werden angegeben. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 6. 269—71. Juli 1930. Tokyo Imp. Univ., Metallurg. Departm., Faculty of Eng.)

SCHUSTERIUS.

F. Wever und **H. Möller**, *Über den Kristallbau des Eisensilicides FeSi*. Es wurde eine Nachprüfung der Strukturbest. von PHRAGMEN (vgl. C. 1924. I. 743) vorgenommen. Die Verb. wurde aus Armcocisen u. Si hergestellt u. hatte 54 At.-% Si. Für die Röntgenaufnahmen mit Fe-Strahlung wurde dem Präparat als Vergleichssubstanz Cu-Pulver bzw. zur Verringerung der Absorption Kollolith beigemischt. Resultate: $a = 4,467 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Translationsgruppe Γ_6 . 4 FeSi im Elementarwürfel. Raumgruppe (T^4) u. Atomverteilung wie von PHRAGMEN bestimmt, jedoch abweichende Parameter. Eisensilicid bildet ein Molekülgitter aus FeSi-Molekülen. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 75. 362—65. Okt. 1930. Düsseldorf, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch.)

SKALIKS.

J. Hengstenberg und **R. Kuhn**, *Die Kristallstruktur der Diphenylpolyene*. A. Niedere (monokline) Polyene. *Diphenylbutadien*, C₆H₅·CH=CH·CH=C₆H₅. Aus Schichtlinienaufnahmen: $a = 7,71$; $b = 11,70$; $c \sin \beta = 13,31 \text{ \AA}$. $\beta = 97^\circ$ (WEISZENBERG-Aufnahme). $z = 4$ Moleküle im Elementarkörper. Röntgenograph. Mol.-Gew. 207 (chem. 206). Wahrscheinlichste Raumgruppe: C_{2h}^2 . Immer 2 Moleküle treten zu einem Bimolekül zusammen. — *Diphenylhexatrien*, C₆H₅·(CH=CH)₃·C₆H₅. $a = 6,33$; $b = 7,43$; $c = 14,43 \text{ \AA}$. $z = 2$. Mol.-Gew. 235 (232). Wahrscheinlich C_{2h}^2 . — *Diphenylotkatetraen*, C₆H₅·(CH=CH)₄·C₆H₅. $a = 6,25$; $b = 7,44$; $c = 16,03 \text{ \AA}$. $z = 2$. Mol.-Gew. 260 (258). Wahrscheinlich C_{2h}^2 . — Die Aufnahmen der beiden letzten Verb. sind einander sehr ähnlich. a u. b sind gleich,

c hat sich um 1,60 Å geändert. Daraus folgt: Die Moleküle von Hexatrien u. Oktatetraen sind sich weitgehend ähnlich, die C_2H_4 -Gruppen sind nach demselben Bauprinzip aneinander gehängt. Das Hinzufügen einer C_2H_4 -Gruppe vergrößert die c-Periode nur um etwa 1,6 Å, wenig mehr als der Zuwachs für eine CH_2 -Gruppe in den Paraffinen. Die Ketten bilden daher mit der c-Achse einen ziemlich großen Winkel. Das Mol. ist nahezu eben nach (010). Wegen des Vorhandenseins eines Symmetriezentrum in beiden Verbb. muß die konjugierte Doppelbindungskette eine trans-trans-Anordnung haben. — B. Höhere (rhomb.) Polyene. *Diphenyldecapentaen*, $C_6H_5-(CH=CH)_5-C_6H_5$. $a = 10,25$; $b = 7,66$; $c = 21,2$ Å. $z = 4$. Mol.-Gew. 290,5 (284). Raumgruppe nicht sicher bestimmbar, wahrscheinlich: V^{15}_h . Einzelmolekül zentrosymmetr. — *Diphenyldecapentaen*, $C_6H_5-(CH=CH)_5-C_6H_5$. $a = 10,20$; $b = 7,60$; $c = 23,58$ Å. $z = 4$. Mol.-Gew. 315 (310). Raumgruppe nicht eindeutig feststellbar. — *Diphenyltetradecaheptaen*, $C_6H_5-(CH=CH)_7-C_6H_5$. Keine geeigneten Krystalle; durch Schwenkaufnahmen polykrystalliner Blättchen c-Periode, a u. b indirekt bestimmt. $a = 10,2$; $b = 7,57$; $c = 25,95$ Å. $z = 4$. Mol.-Gew. 342 (336). Raumgruppe nicht bestimmbar. — Die c-Werte der 3 Verbb. ändern sich um $2,4 \pm 0,1$ Å pro Äthylengruppe u. stellen direkt die Mol.-Längen dar. Die M. des Mol. liegt hauptsächlich in (110). Unter der Voraussetzung, daß die C_2H_4 -Gruppen in trans-trans-Stellung zusammenhängen, läßt sich die Mol.-Gestalt konstruieren. Der Abstand der C-Atome einer Doppelbindung ist $1,35 \pm 0,15$ Å, der Winkel zwischen einfacher u. Doppelbindung ungefähr 125° . (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. 75. 301—10. Okt. 1930. Ludwigshafen, Hauptlab. d. I. G. Farbenindustrie; Zürich, Eidg. Techn. Hochsch.) SKALIKS.

J. T. Randall, H. P. Rooksby und B. S. Cooper, *Streuung von Röntgenstrahlen und die Struktur von glasigen Festkörpern*. I. Von folgenden Substanzen im Glaszustand wurden Röntgenaufnahmen hergestellt: Quarz, Wollastonit, $Na_2B_4O_7$, K- u. Na-Feldspat, handelsübliches, hartes Borosilicatglas. Ferner sind abgebildet Diagramme für Na_2SiO_3 , B_2O_3 , $K_2B_2O_4$, Glucose, aber nicht näher erörtert. Die Resultate sprechen dafür, daß Gläser aus kleinen Krystalliten aufgebaut sind, Quarzglas aus Cristobalit, Wollastonitglas aus hexagonalem Pseudowollastonit. Größenordnung der Krystallite 10^{-8} bis 10^{-7} cm. Der Zusammenhang der Krystallgröße mit den Gitterdimensionen wird besprochen. Die Ergebnisse erklären auch, warum die D. der Gläser im allgemeinen geringer ist als die der Krystalle, aus denen sie aufgebaut sind. — Diskutiert wird der Zusammenhang mit Schmelzbereich u. Elektrolyse von Gläsern u. der Röntgenstrahlbeugung in Fl. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. 75. 196—214. Okt. 1930. Wembley, General Electric Comp., Res. Lab.) SKALIKS.

J. Kudar, *Die β -Strahlung und das Energieprinzip*. (Vgl. C. 1930. I. 3528.) Modifikation der Theorie des β -Zerfalles. Die Schwierigkeiten, die sich aus der Existenz einerseits des kontinuierlichen β -Strahlenspektrums, andererseits der scharf definierten β -Zerfallskonstanten ergeben, werden reduziert durch die Annahme, daß das β -Teilchen im Kern eine scharf definierte Energie hat, deren Wert die mittlere Energie des primären Spektrums darstellen soll. Damit wird das Prinzip der Erhaltung der Energie zwar nicht für die einzelnen Kernprozesse, doch wenigstens statist. gültig bleiben. Für Ra E ergibt die quantitative Unters. Übereinstimmung mit der Erfahrung. Vf. weist auf die Rolle der universellen Größe e^2/mc^2 für den β -Zerfall hin. (Ztschr. Physik 64. 402—04. 28/8. 1930. Berlin.) LESZYNSKI.

R. H. Fowler, *Spekulationen über die α -, β - u. γ -Strahlen von Ra B, C, C'*. I. Teil. *Eine verbesserte Theorie des inneren Absorptionskoeffizienten*. Die von radioakt. Kernen ausgesandten γ -Strahlen werden von den Planetelektronen des Mutteratoms oft stark adsorbiert nach Art eines photoelektr. Effekts u. veranlassen so die scharfen Linien des β -Strahlenspektrums. Unters. von ELLIS u. ASTON (vgl. C. 1930. II. 3239) ergaben numer. Werte dieser „inneren Umwandlungskoeffizienten“ der γ -Strahlen von Ra BC u. Ra CC'D, die deutlicher als bisher die Besonderheiten dieses Koeffizienten zeigen. Durch theoret. Spekulationen versucht Vf. zu einer möglichen Erklärung der experimentellen Daten zu gelangen. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 129. 1—24. 3/9. 1930.) WRESCHNER.

F. Joliot, *Über die Bestimmung der Halbwertszeit von Radium C' nach der Methode von Jacobsen. Versuche mit Thorium C'*. Die Ergebnisse von JACOBSEN (C. 1928. I. 1837) über die Halbwertszeit von Ra C' werden vom Vf. nachgeprüft. Als Ausgangssubstanz diente Ra C, das auf 2 Arten hergestellt wurde; 1. durch Auflösung des akt. Nd. von Ra in HCl u. durch nachfolgende Elektrolyse auf Pt oder Ni; 2. durch Auf-

lösung einer großen Menge von akt. Nd. in HCl u. durch Hineintauchen eines vollkommen polierten Ni-Blechtes während 15 Sek. Der Geh. von Ra B wird zu geringerer als 1% angegeben. Aus den Vers. ergibt sich eine Halbwertszeit von Ra C' zu $3 \pm 1,5 \cdot 10^{-6}$ sec. Meßfehler, die durch reflektierte Rückstoßatome hervorgerufen werden, können durch geeignete Dimensionierung der Apparatur ausgeschaltet werden. Ebenfalls wurde versucht, die Halbwertszeit von Th C' zu bestimmen. Aus sämtlichen Ergebnissen geht hervor, daß zwischen der Aussendung des Kernelektrons u. einer γ -Strahlung kein meßbares Zeitintervall vorhanden ist. (Compt. rend. Acad. Sciences 191. 132—34. 21/7. 1930.) G. SCHMIDT.

G. Hoffmann und **F. Lindholm**, *Die Sternzeitperiode der Höhenstrahlung*. Einwände gegen das wenig überzeugend wirkende, von CORLIN (C. 1930. II. 1946) zur Stützung der Annahme einer Sternzeitperiode der Höhenstrahlung dargebrachte Material. Die neuen zur Zeit in Halle laufenden Meßreihen zeigen in Bestätigung früherer Messungen, daß die Ultrastrahlung in einem allseitig geschlossenen Panzer von 10 cm Blei, durch den die Radiumstrahlung der Umgebung auf 1% abgeschirmt wird, bei Red. auf gleichen Luftdruck im Laufe eines Tages sehr konstant ist. Wenn der Panzer oben geöffnet wird, besitzt die nun hinzutretende weiche Einstrahlung ein deutliches Morgens- u. Vormittagsmaximum, so daß an h. Sommertagen noch ein kleiner Rest weicher Strahlung übrigbleibt, während an trüben Tagen die Schwankung wesentlich schwächer ist. Starke Änderung bewirkt auch Regen. Der Schluß, daß Radiumeffekte wesentlichen Einfluß haben, liegt nahe, muß aber noch eingehend geprüft werden. Vf. weisen darauf hin, daß derartig klare Ergebnisse nur mit einer gut kompensierten Apparatur zu erhalten sind. Läßt man die Kompensation ganz oder teilweise fort, treten sofort Schwankungen auf, die dann schwerlich etwas mit der Sternzeit zu tun haben. (Naturwiss. 18. 816. 19/9. 1930. Halle, Physik. Inst.) LESZYNSKI.

C. D. Cooksey und **D. Cooksey**, *Präzisionsmessungen des Glanzwinkels der Reflexion an Calcit für Silber ($K\alpha_1$)-Röntgenstrahlung nach der „Verschiebungsmethode“*. Die von den Vf. benutzte Verschiebungsmethode besteht darin, daß man einen scharf begrenzten Röntgenstrahl nach der Reflexion auf eine photograph. Platte fallen läßt, die sich nacheinander in zwei untereinander parallelen Positionen von verschiedenem bekanntem Abstand vom reflektierenden Krystall befindet (vgl. UHLER, Physical Rev. [2] 11[1918]. 1). Die verwandten photograph. Platten wurden vor der Benutzung „normalisiert“ (vgl. C. 1930. II. 3689). Bezüglich der Theorie der Methode sowie der experimentellen Ausführung u. benutzten Apparate muß auf das Original verwiesen werden. Die zahlenmäßigen Ergebnisse wurden bereits C. 1930. I. 3151 mitgeteilt. (Physical Rev. [2] 36. 85—109. 1/7. 1930. Yale Univ., Sloane Physics Lab.) LESZYNSKI.

Newell S. Gingrich, *Eine Analyse gestreuter Röntgenstrahlung mit dem Doppelkrystallspektrometer*. (Vgl. C. 1930. II. 2994.) Die von DAVIS u. MITCHELL (C. 1929. I. 194), MITCHELL (C. 1929. II. 1260) u. DAVIS u. PURKS (C. 1929. II. 2530) beobachtete Feinstruktur der COMPTON-Streuung durch gebundene Elektronen ist bei Experimenten mit dem einfachen Krystallspektrometer nicht gefunden worden. Vf. wiederholt daher die Vers. mit einem Doppelkrystallinstrument. — Mo-Strahlung wurde an Graphit bei 109° u. 161° gestreut. Bei 109° konnte keine Feinstruktur mit größerer Intensität als 15—20% der ursprünglichen Strahlung gefunden werden. Bei 161° konnten die modifizierten $K\alpha_1$ - u. $K\alpha_2$ -Linien getrennt werden. $\delta\lambda = 0,04721 \pm 0,00003 \text{ \AA}$. $h/mc = 0,02424 \pm 0,00004 \text{ \AA}$. (Physical Rev. [2] 36. 1050—59. 15/9. 1930. Univ. of Chicago, Ryerson Physical Lab.) SKALIKS.

Klaus Schocken, *Über die Ionisation von Gasen durch kurzwellige Röntgenstrahlen*. Unter Verwendung von spektral zerlegten Strahlen wird nach einem dem von FRICKE u. GLASSER (C. 1925. I. 611) angewandten ähnlichen Verf. der Anteil der Photoelektronen u. der Rückstoßelektronen an der Ionisation bei der Bestrahlung von gasförmigem Ar u. CH_2Cl mit Röntgenstrahlen gemessen. Es ergibt sich, daß oberhalb von $0,350 \text{ \AA}$ die Rückstoßelektronen nur noch einen verschwindenden Anteil zur Gesamtionisation liefern. Auf die Bedeutung dieses Befundes für die Frage der Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten wird hingewiesen. (Ztschr. Physik 64. 458—64. 4/9. 1930. Bonn.) LESZYNSKI.

K. Bechert, *Die Intensitäten von Dublettlinien nach der Diracschen Theorie*. Die Übergangswahrscheinlichkeiten der Dublettlinien werden für ein COULOMB-Feld nach der DIRACSchen Theorie des Spinelektrons berechnet. Bei der Anwendung auf die Berechnung der Intensitäten der Röntgendubletts wird für jeden Term eine Ab-

schirmungszahl eingeführt, derart, daß der beobachtete Termwert sich ergibt. Die so berechneten Intensitäten stimmen mit der Erfahrung nicht überein. Im Falle des Urans z. B. findet der Vf. für $M_{111}L_1 : M_{11}L_1$ $> 0,55 : 1$ gegenüber dem beobachteten Verhältnis $1,02 : 1$ u. während die Summenregel $2 : 1$ ergibt. (An. Physik [5] 6. 700—720. 25/9. 1930.) SCHNURMANN.

G. Breit, *Mögliche Wirkungen des Kernspins an Röntgenstrahlenterme*. Vf. untersucht theoret. die Größe der Aufspaltung, die K -Linien durch magnet. Momente des Kerns erfahren würden. Bei einem magnet. Moment von $9/2$ (in Protoneneinheiten) u. einem Spin von $9/2$ (in Einheiten $\hbar/2\pi$) sollten die K -Terme der schwersten Elemente in 2 Komponenten von etwa 22 Volt Energieunterschied aufgespalten werden. Bei Mo würden derselbe Spin u. dasselbe magnet. Moment eine Aufspaltung von 0,9 Volt verursachen. Die Berechnung erfolgt auf Grund der DIRAC'schen Gleichung ohne Näherungen unter Vernachlässigung der Wrkg. von Elektronen anderer Schalen. Das Gelingen einer Feinstrukturmessung an der K -Serie schwerer Elemente würde ein brauchbarer Weg für die Best. magnet. Momente bei bekanntem Spin sein. (Physical Rev. [2] 35. 1447—51. 15/6. 1930. Department of Physics New York Univ.) MEISEL.

Emil Klein, *Die optischen Erscheinungen vom Standpunkt der extremen Lichtquantentheorie*. Die opt. Erscheinungen (Interferenz, Brechung, Dispersion, Beugung) lassen sich nach der extremen Lichtquantentheorie deuten, wenn man statt der Lichtquanten von der Energie $\epsilon = h\nu$ Lichtquantenzüge aus Elementarquanten bestehend einführt. (Ztschr. Physik 64. 431—38. 28/8. 1930. Frankfurt a. M.) LESZYNSKI.

Janet M. MacInnes und **Joseph C. Boyce**, *Tabelle der Wellenlängen von Gasentladungen im äußersten Ultraviolett*. (Physical Rev. [2] 36. 368. 15/7. 1930. Princeton, N. J., Univ. Palmer Physical Lab. — C. 1930. II. 1950.) LESZYNSKI.

E. O. Hulburt, *Mit starken elektrischen Entladungen erregte Gasspektren*. In einem engen (< 1 cm) Entladungsrohr mit großen, seitlich angesetzten Elektroden werden einige Gase bei ca. 30—70 mm Druck erregt. Stromquelle: Entladung durch Federkontakt einer Kapazität bis zu 1 Mf, die mittels Gleichrichterröhre aus einem Transformator zu 15 000 V aufgeladen war. Zur Spektralaufnahme in kleinem Quarzspektrographen genügt 1 Entladungsfunke. — Mit 0,002 Mf werden in H_2 , He, N_2 u. O_2 etwas unscharfe Linien bzw. Banden bei 30—60 mm Druck erhalten. Bei großer Kapazität werden alle Spektren gleich: Ein Kontinuum erscheint im ganzen Bereich, auf dem nur einige Absorptionslinien im U-V. erkennbar sind (z. B. Al aus den Elektroden). Die Intensität scheint von 6000 Å bis 2000 Å nur um eine (höchstens zwei) Zehnerpotenzen abzunehmen. Die Quantenstruktur der Spektren geht völlig verloren. (Physical Rev. [2] 36. 13—15. 1/7. 1930. Washington, Naval Research Lab.) BEUTLER.

Martin Winkler, *Über die elektrische Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz*. Im Anschluß an die Unters. von HANLE (C. 1927. I. 2708) über die Interferenz der σ -Komponenten im elektr. Felde werden Verss. an Na (\perp u. \parallel zum elektr. Feld) u. an Hg bei stufenweiser Anregung (\perp zum elektr. Feld) ausgeführt. Während die Verss. an der Hg-Linie 2967 keine eindeutigen Ergebnisse liefern, folgt aus den Verss. an den Na-D-Linien — ebenso wie aus den HANLE'schen Verss. an der Hg-Linie 2536 —, daß die σ -Komponenten im elektr. Felde im Gegensatz zu den Vorstellungen der PAULI'schen Theorie nicht kohärent sind. (Ztschr. Physik 64. 799—805. 22/9. 1930. Halle.) LESZYNSKI.

K. Basu, *Anwendung der Methode der unendlichen Determinanten zur Berechnung der Eigenwerte im Falle des Starkeffekts*. (Ztschr. Physik 64. 708—13. 10/9. 1930. Calcutta.) LESZYNSKI.

J. E. Roberts, *Kritische Potentiale des Wasserstoffmoleküls*. Diskussion der experimentellen krit. Potentiale des Wasserstoffmoleküls nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip u. im Hinblick auf die Abhängigkeit der Energie vom Kernabstand in den verschiedenen Anregungsstufen. Unterhalb von 11 V. findet nur therm. Dissoziation des H_2 u. vielleicht Anregung des H bei 10,2 Volt statt. Bei 11,1 V. wird Anregung des B-Niveaus, bei 12,2 V. auch die des C-Niveaus möglich. Die Wahrscheinlichkeiten der Anregungen werden abgeschätzt. Das experimentell beobachtete krit. Potential von 12,8 V. dürfte keine einfache Bedeutung haben; Vf. führt es auf einen starken, aber stetigen Anstieg der Wahrscheinlichkeit einer Anregung oberhalb 12,2 V. zurück. Ein bei 8—9 V. beobachtetes Potential dürfte der Anregung des Tripletzustandes entsprechen mit folgender Dissoziation u. Emission des Kontinuums. (Proceed. Leeds philos. literary Soc. 2. 39—45. April 1930. Leeds, Univ., Phys. Lab.) EISENSCHITZ.

Yosizige Hukumoto, *Weiteres über die Energieverteilung im kontinuierlichen Spektrum des Wasserstoffs*. Ausführlicher Bericht über die bereits (vgl. C. 1930. II. 2489) referierte Arbeit. (Science Reports Tohōku Imp. Univ. [I] 19. 301—05. Juli 1930. Sendai, Kaiserl. Univ., Phys. Inst.)

EISENSCHITZ.

Overton Luhr, *Die Wiedervereinigung von Ionen in Argon, Stickstoff und Wasserstoff*. In eine Ionisierungskammer $10 \times 20 \times 7,5$ cm mit 7,5 cm Plattenabstand wird durch einen Schlitz von 2,5 cm Breite intensive Röntgenstrahlung eingelassen, die also 2,5 cm von den Elektroden entfernt bleibt, um Elektronenauslösung aus dem Metall zu vermeiden. Durch rotierenden Sektor wird belichtet u. der Strom von den Platten zum Elektrometer geleitet; durch Variation der Rotationsgeschwindigkeit wird die Zeitspanne zwischen Ionisierung u. Messung geändert, u. so der Faktor der Wiedervereinigung von Elektronen u. Ionen bzw. negativen u. positiven Ionen pro Zeiteinheit bestimmt. Die Zeiten werden zwischen 0,02 u. 0,8 Sek. gewählt. Da stets freie Elektronen neben den Ionen gefunden werden, wird — in Übereinstimmung mit der Theorie u. mit direkten Messungen — gefolgert, daß dieser Wiedervereinigungsfaktor klein ist, bei $\alpha = 10^{-10}$ liegt. Dagegen findet die Rk. von positiven mit negativen Ionen schneller, $\alpha = 10^{-6}$, statt. Die Bldg. von negativen Ionen wird der Anlagerung von Elektronen an metastabile Atome von Ar bzw. metastabile Moll. von N_2 zugeschrieben, bei H_2 soll dies an H-Atomen bzw. dreiatomige Moll. erfolgen. — Die „absol.“ Werte α der Wiedervereinigung werden gemessen zu: $O_2 = 1,4 \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$; $Ar = 1,2 \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$; $N_2 = 1,2 \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$; $H_2 = 0,32 \pm 0,05 \cdot 10^{-6}$. Der abnorm niedrige Wert für H_2 steht im Widerspruch zur Theorie von J. J. THOMSON, wird aber durch eine Hilfhypothese zu erklären versucht. (Physical Rev. [2] 36. 24—34. 1/7. 1930. Univ. of California, Physic. Lab.)

BEUTLER.

Hantaro Nagaoka, Tetsugoro Futagami und Iwajiro Machida, *Abweichungen in den Spektrallinien von Nickel in der Funkenentladung*. Die Spektren, wie sie bei der Entladung eines Hochspannungskondensators zwischen Ni-Elektroden auftreten, wurden untersucht u. mit dem Spektrum eines Niederspannungslichtbogens mit demselben Elektrodenmaterial in Beziehung gesetzt. (Vgl. C. 1930. I. 873.) Es sind Abweichungen, ähnlich wie bei Eisenektroden, Selbstumkehr u. Verschiebung nach Rot u. Violett zu beobachten. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 6. 248—51. Juli 1930. Tokio, Inst. of Phys. and Chem. Research.)

SCHUSTERIUS.

Hantaro Nagaoka, Tetsugoro Futagami und Iwajiro Machida, *Abweichungen bei den Funkenspektren des ionisierten Titans*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wurden ähnliche Änderungen, wie bei den Verss. mit Ni-Elektroden beobachtet. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 6. 252—55. Juli 1930. Tokio, Inst. of Phys. and Chem. Res.)

SCHUST.

W. E. Forsythe und M. A. Easley, *Einige Besonderheiten des Spektrums des Wolfram-Quecksilberbogens*. (Vgl. C. 1930. II. 1948.) Die neue „General Electr. Sunlamp“ brennt einen 300 Watt Wechselstrombogen zwischen W-Elektroden in einem Quarzgefäß mit Hg u. 100 mm Ar. Sie gibt ein sehr starkes Kontinuum zwischen 4000 u. 2100 Å, das im Verhältnis zur Linienemission noch gesteigert wird, wenn durch äußere Heizung der Hg-Druck erhöht oder eine höhere Belastung angewendet wird. Die Absorptionsbande des Hg_2 bei 2540 Å erscheint bei 220° (32 mm Hg-Druck) in 0,1 Å Breite, wird durch wachsende Temp. verstärkt u. erreicht 2650 Å bei 426° (2316 mm Hg). Bei 350° verschwindet die 2537 Å-Linie, zwei enge Absorptionsbanden erscheinen bei 2534 u. 2532 Å, die sich bei Temp.-Steigerung verbreitern u. bei 426° die 2540 Å-Bande erreichen. Die 5 verwachsenen Banden bei 2345 Å erscheinen bei ca. 330°, werden bei 420° ca. 16 Å breit. Auch einige Linien zwischen 3500 u. 2100 Å verschwinden völlig bei höheren Temp. — Hg-Dampf in einer getrennten Quarz-Absorptionszelle (unerregt) zeigt ein davon verschiedenes Absorptionsspektrum. Die 2540 Å-Bande absorbiert bei 456° stark bis 2652 Å, teilweise bis 2850 Å, bei 492° (Hg-Druck 5420 mm) stark bis 2753 Å, aber sie überschreitet nicht die Resonanzlinie 2537 Å auf der kurzwelligen Seite. Die 2345 Å-Banden erscheinen bei 340°, verbreitern sich nach beiden Seiten, so daß bei 460° die 2345 Å verschwindet u. bei 517° (7430 mm Hg) die Absorption zwischen 2301 u. 2350 Å kontinuierlich erscheint. (Physical Rev. [2] 36. 150—51. 1/7. 1930. Cleveland, Ohio, Lamp Development Lab., Gen. Electr. Comp.)

BEUTLER.

J. Errera, *Beziehungen zwischen dielektrischen und optischen Eigenschaften in Körpern mit NaCl-Gitter*. Von den Halogenverbb. (F, Cl, Br, J) der Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb) wurde im festen Zustand die DE. (ϵ) bestimmt (Methode von STARKE). Der von den Atomschwingungen beeinflusste Teil $(\epsilon - n_0^2)/\epsilon$ nimmt mit steigendem

Atomgewicht des Anions ab. (n_0 = von den Elektronenschwingungen herrührender Bestandteil von ϵ .) Dieser Einfluß der Atomschwingungen ist am größten bei LiF, am kleinsten bei RbJ. Das Resultat ist nach FAJANS u. GOLDSCHMIDT verständlich: Die Elektronendehformierbarkeit (also n_0) wächst mit zunehmendem Atomgewicht des Anions u. zunehmendem Abstand zwischen den Ionen. — Nach der CLAUDIUS-MOSOTTISCHEN Formel wurde die gesamte *Molekularpolarisation* $P = M(\epsilon - 1)/d(\epsilon + 2)$ berechnet. Ihr Betrag wächst mit zunehmendem At.-Gew. sowohl des Alkalis, als auch des Halogens. Mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse von SPANGENBERG (C. 1923. III. 1504) wurden die Werte der Elektronen- u. Atompolarisation berechnet. — Die gefundenen ϵ -Werte gestatten ferner die Berechnung der *ultraroten Eigenfrequenzen*. Ein Vergleich der so erhaltenen Wellenlängen mit den von BORN aus der Annahme elektrostatischer Kohäsion berechneten Werten ermöglicht die Best. des für die Dispersionsformel wichtigen p -Faktors des ultraroten Gliedes, der im quantentheoret. Sinne die Übergangswahrscheinlichkeit für die betreffende Frequenz bestimmt. (Ztschr. Elektrochem. 36. 818—23. Sept. 1930. Brüssel.) SKALIKS.

H. Fesefeldt, *Der Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsspektren der Alkalihalogenidkristalle*. Es wird der in Luft zugängliche Teil der Absorptionsspektren für RbBr u. KJ bei Temp. zwischen +220 u. —253° untersucht. Die Lage der ersten Energiestufe — gemessen in Voltmaß — verschiebt sich nahezu linear mit der Temp. Diese Verschiebung erklärt die bekannte starke Temp.-Abhängigkeit des Brechungsindex der Alkalihalogenide. (Ztschr. Physik 64. 623—28. 10/9. 1930. Göttingen, I. Physikal. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

Hans Fesefeldt, *Weitere Adsorptionsspektren chemisch einfacher Halogenidkristalle*. (Vgl. vorst. Ref.) Ausmessung der Absorptionsspektren von $PbCl_2$ -, $PbBr_2$ -, PbJ_2 -, $TlCl$ -, $TlBr$ -, TlJ -, $CdCl_2$ -, $CdBr_2$ -, CdJ_2 -, ZnJ_2 -, AgJ -, $BaBr_2$ -, $NiCl_2$ -, $NiBr_2$ -, NiJ_2 -, $CoCl_2$ -, $CoBr_2$ -, CoJ_2 u. $ZnCl_2$ -Kristallen. Die überwiegende Mehrzahl der Kristalle zeigt zwar gut reproduzierbare, aber selbst bei tiefer Temp. nicht auflösbare Bandenspektren. Kristalle mit gut getrennten opt. Energiestufen scheinen auf Kristalle besonders einfacher Ionenbindung beschränkt zu sein. (Ztschr. Physik 64. 741—48. 22/9. 1930. Göttingen, I. Physikal. Inst.) LESZYNSKI.

L. L. Burgess und K. Krishnamurti, *Die Lichtstreuung in wässrigen Natriumsilicatlösungen*. Bei einem Mol.-Verhältnis $SiO_2 : Na_2O \cong 2,5 : 1$ ist die Intensität des TYNDALL-Lichtes klein u. prakt. konstant, bei steigendem SiO_2 -Geh. vergrößert sich die Lichtstreuungsfähigkeit in steigendem Maße. Die Vers.-Ergebnisse weisen auf die Bldg. eines kolloiden Komplexes mit dem Verhältnis $SiO_2 : Na_2O \cong 3 : 1$. Bei weiter steigendem Verhältnis $SiO_2 : Na_2O$ werden die Teilchen vermutlich viel größer. (Trans. Faraday Soc. 26. 574—77. Okt. 1930. London, Sir WILLIAM RAMSAY Lab. Univ. College.) WRESCHNER.

Harald Volkmann, *Experimentelle Untersuchungen über die natürliche optische Aktivität von Flüssigkeiten*. VI. diskutiert die Frage, an welchen Stoffen die Voraussetzungen für die BORN-GANSSCHE Theorie der natürlichen opt. Aktivität am besten erfüllt sind, d. h. in welchen Fällen die Unabhängigkeit des Ausdrucks $K = [\alpha]/(n^2 + 2)$ von Konz. u. Lösungsm. am ehesten zu erwarten ist. Aus Messungen des Dipolmoments u. der Verschiebung der Ultraviolettabsorption von *Menthon* u. *Limonen* in verschiedenen Lösungsm. ergibt sich, daß für *Limonen*, das ein kleines Moment besitzt u. dessen Moleküle wenig deformierbar sind, eine weitgehende Bestätigung der BORN-GANSSCHEN Theorie zu erwarten ist, daß dagegen *Menthon* infolge seines größeren Moments u. der dadurch auftretenden stärkeren Kräfte zwischen den gel. Molekülen u. dem Lösungsm. größere Abweichungen von der Theorie zeigen muß. Die mit Hilfe einer beschriebenen Apparatur ausgeführten Messungen bestätigen diese Voraussagen. Es werden die Drehungen von *Limonen* in den Lösungsm. *Heptan*, *Methyl*-, *Äthyl*-, *Propylalkohol*, *Aceton*, *Bzl.*, CCl_4 , CS_2 u. *Nitrobenzol* in Abhängigkeit von der Konz. gemessen u. die Abweichungen des daraus berechneten K von dem entsprechenden für reines *Limonen* in % angegeben. Diese zeigen nur bei CCl_4 u. CS_2 größere Beträge, was wahrscheinlich auf besondere Kräfte zwischen Lösungsm. u. gel. Stoff zurückzuführen ist. Die *Refraktion* zeigt in allen Fällen eine bessere Übereinstimmung mit der Theorie als die Drehung, was sich durch die größere Empfindlichkeit der letzteren gegenüber äußeren Einflüssen u. auf die stärkere Wrkg. der schwachen Banden im langwelligeren Ultraviolett erklären läßt. Messungen an *Menthon* in *Heptan*, *Methylalkohol*, *Aceton*, *Aceton + W.*, *Bzl.*, CS_2 , *Nitrobenzol* u. *Cyclohexanon* zeigen, daß hier die BORN-GANSSCHE Theorie versagt; die deformierende Wrkg. der CO-Gruppe auf die

Nachbarmoleküle bewirkt hier eine Verminderung der Drehung, wenn man die Drehung in verd. Heptanlg. als die des freien Moleküls ansieht. Es ergeben sich ebenfalls große Ähnlichkeiten mit den Ergebnissen der Absorptionsmessungen bei verschiedenen Konz. u. in verschiedenen Lösungsm. In den Fällen, wo im Lösungsm. die gleiche polare Gruppe vorhanden ist (CO) wie beim Menthon, ist die Konz.-Abhängigkeit von K nur gering, woraus zu folgern ist, daß die deformierende Wrkg. der Lösungsm.-Moleküle die gleiche ist wie die des Menthons selbst. Schließlich werden noch die Drehungen in verschiedenen Säuren als Lösungsm. diskutiert. Ihre zuweilen sehr große Konz.-Abhängigkeit wird auf die wesentlich größere deformierende Wrkg. der Ionenfelder zurückgeführt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 10. 161—88. Okt. 1930. Königsberg, II. Physikal. Inst.) KORTÜM.

W. Frankenburger und W. Zimmermann, Gasraumleuchten bei heterogener Reaktion. Kurzer Bericht über ein Leuchten im Gasraum, welches als Chemilumineszenz bei der Behandlung von *Lithium* bzw. *Lithiumnitrid* mit O_2 -haltigem N_2 in nächster Umgebung des Li bzw. Li_3N auftritt. Die grüne Lumineszenz tritt schon ab 1% O_2 -Geh. des N_2 auf. Spektroskop. Aufnahmen zeigen die Atomlinien des Li (u. Na) sowie ein schwer auflösbares Bandenspektrum bzw. Kontinuum. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 10. 238—40. Okt. 1930.) FRANKENBURGER.

J. C. Mc Lennan, E. W. Samson und H. J. C. Ireton, Über die Phosphoreszenz von festem, mit Kathodenstrahlen bestrahltem Argon. (Vgl. C. 1928. II. 1745.) Die Kathodolumineszenz des festen Ar ist im allgemeinen derjenigen des festen N sehr ähnlich. Es treten 2 starke Banden auf, die dasselbe allgemeine Aussehen u. dieselbe Abklingungsgeschwindigkeit haben wie die N_1 - u. N_2 -Bande im Spektrum des festen N. Die B-Serie von Banden im Spektrum des festen N erscheint im Spektrum des festen Ar mit gleicher Intensität, aber nach der Seite längerer Wellen um eine mittlere Frequenzdifferenz $\Delta \nu/10 = 11,7$ verschoben, die N_2 -Bande u. die diffuse C-Serie von Banden fehlen in den Spektrogrammen des festen Ar. Die C-Serie ist durch eine Anzahl noch nicht in eine Serie geordneter schmalere Banden ersetzt. Ein großer Teil des Spektrums des festen Ar hat zweifellos denselben Ursprung wie der entsprechende Teil des Spektrums des festen N. Die Ergebnisse sprechen für die Hypothese, daß es sich um gewöhnliche Lumineszenz mit H als akt. metall. Zentrum u. festem N oder Ar als Verdünnungsmittel handelt. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 23. Sect. III. 25—34. 1930. Univ. of Toronto.) KRÜGER.

N. F. Shirow, Herstellung von phosphoreszierenden Stoffen. III. Mitt. Borsäure. (II. vgl. C. 1930. II. 518.) Bei der Herst. von Luminophoren mit Borsäure dienen als Aktivatoren arom. KW-stoffe, Phenole usw., insbesondere *Fluorescein*, dessen Eigg. als Aktivator näher untersucht worden sind; außerdem wurden als Aktivatoren *Triphenylmethan* (in PAe.), *Phthalsäureanhydrid* (in A.), *Benzoesäure* (in W.) u. *Salicylsäure* untersucht. Die Phosphore wurden dargestellt durch Zusatz der Lsg. des Aktivators, zur H_3BO_3 (krystallisiert aus $HNO_3 + H_2O_2$) u. Erhitzen des Gemisches auf ca. 170° . Das Optimum des Fluoresceinzusatzes liegt bei 1:10 000 (Leuchtdauer 35 Sek.). Es besteht eine Proportionalität zwischen der Leuchtfarbe u. der Konz. des Fluoresceins; unterhalb der optimalen Konz. findet Verschiebung nach dem violetten, oberhalb des Optimums — nach dem roten Ende des Spektrums statt. Triphenylmethan ergibt ein gelbes, aber schwaches Leuchten. Eine Kombination mehrerer Aktivatoren führt nicht zur Verbesserung der Eigg. der Luminophore, die Leuchtfarbe solcher Luminophore liegt etwa in der Mitte der von den einzelnen Aktivatoren erzeugten Farbe. Die Phosphoreszenz der H_3BO_3 mit Fluorescein kann zum *Nachweis kleiner Borsäuremengen* ($1/50$ mg) verwendet werden: 1 cem Lsg. wird mit 1—2 Tropfen $0,001\%$ jg. Fluoresceinlg. verdampft. Bei Beleuchtung des Rückstandes im absol. Dunkel zeigt sich ein leuchtender Fleck oder Ring; die Rk. wird zweckmäßig in einem schwarzen Porzellanschälchen ausgeführt. Die H_3BO_3 -Fluoresceinphosphore sind sehr empfindlich gegen schwache Lichtquellen. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 3. 675—80. 1930. Kiew, Artillerieschule.) SCHÖNFELD.

R. Hilsch und R. W. Pohl, Zur Photochemie der Alkali- und Silberhalogenidkrystalle. Vergleich der Alkalihalogenid- u. Silberhalogenidkrystalle hinsichtlich der Absorptionsspektren, der Verfärbung, der Absorption der Farbzentren, der Zahl der Farbzentren in der Vol.-Einheit, der photochem. Ausbeute, der irreversiblen Zerstörung der Verfärbungszentren durch Licht und der reversiblen Ausschaltung der Verfärbungszentren durch Erregung. Im allgemeinen zeigt sich eine weitgehende Analogie, die Unterschiede bestehen im Fehlen der Erregung, in der Temp.-Unabhängigkeit

u. in dem Auftreten einer Farbenanpassung statt Entfärbung bei den Silbersalzen. Die Messungen beschränken sich fast vollkommen auf den Belichtungsbereich des latenten Bildes. Nach dem Ergebnis der Betrachtung kann die Photochemie der Alkalihalogenide als ein vereinfachtes Vorbild der photograph. Prozesse gelten, u. zwar entspricht die Fremdfarbe erster Art durchaus dem latenten Bilde der Photographie.

Bei AgCl u. AgBr entfällt ein Farbzentrum auf 10^6 bis 10^7 Salzmoll., wie sich mit Hilfe der Dispersionstheorie auf opt. Wege ergibt. Diese opt. Best. ist um einige Zehnerpotenzen empfindlicher als die chem. Best. u. macht den Konz.-Bereich des latenten Bildes der Messung zugänglich. Mit Hilfe dieser Zentrenzahlen ergeben sich für die photochem. Ausbeuten (Zahl der gebildeten Verfärbungszentren/Zahl der absorbierten Lichtquanten) für AgCl bzw. AgBr Werte von 0,4 bzw. 0,33, d. h. Werte in der Größenordnung des EINSTEIN'schen Äquivalentgesetzes. Vff. betonen, daß damit erstmalig Ausbeutemessungen im Bereich des latenten Bildes ausgeführt wurden. — Der opt. Nachweis des latenten Bildes ist in der 2,5 μ dicken AgBr-Schicht einer techn. Platte nicht möglich. — Mit monochromat. Licht wird bei den Silbersalzen keine Entfärbung sondern eine Farbenanpassung beobachtet. Mit nichtmonochromat. Einstrahlung wäre eine völlige Entfärbung zu erwarten. Wegen der Überlagerung der Absorptionsspektren der Farbzentren u. des reinen Kristallgitters läßt sich dieser Vers. allerdings nur in einer Näherung durchführen. Immerhin kann man in AgBr die Farbzentren des latenten Bildes weitgehend durch ein bei $\lambda = 600 \text{ m}\mu$ abbrechendes Licht beseitigen, worin Vff. die physikal. Ursache des HERSCHEL-Effektes sehen. — Eine Erregung ließ sich bei den Silberhalogeniden auch bei -186° nicht feststellen. — Als photochem. Rk.-Prod. sehen Vff. bei den Silberhalogeniden — wie bei den Alkalisalzen — das Metallatom in irgendwelcher Gitterbindung an. Es wird von einigen Messungen bei höheren Konz. der Farbzentren der Silbersalzkrystalle berichtet. — *TlCl* verhält sich wie die Ag-Salze. Als Bindeglied zwischen den Ag- u. Alkalihalogeniden kommen nicht die *Tl*-Halogenide, sondern andere, als gute Ionengitter bekannte Krystalle, z. B. Erdalkalihalogenide in Frage. Vff. sind der Ansicht, daß manches Spezialproblem der Photographie (z. B. der WEIGERT-Effekt) sich vereinfachen wird, wenn man es in der Reihenfolge: Alkali-, Erdalkali-, Silberhalogenid verfolgt. Eine frühere Angabe von GUDDEN u. POHL (C. 1926. I. 312) über den Einfluß der Temp. auf das Absorptionsspektrum des lichtelektr. leitenden, gelbverfärbten NaCl wird berichtet. (Ztschr. Physik 64. 606—22. 10/9. 1930. Göttingen, I. Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

G. Kornfeld und E. Weegmann, Die Oxydation von Schwefeldioxyd im ultravioletten Licht. Vff. haben die Oxydation von SO_2 durch O_2 im monochromat. Licht bei den Wellenlängen 3130, 3020—2970, 2800, 2537, 2300—2140, 2070 u. 1860 Å untersucht. Obwohl die Absorption des SO_2 in diesen Spektralgebieten durchweg so groß ist, daß der Bruchteil des durchgelassenen Lichtes zu vernachlässigen war, zeigte sich weder bei 3020 noch bei 2800 oder 2537 ein Umsatz. Erst bei den Vers. im kurzwelligeren Gebiet konnte ein Umsatz nachgewiesen werden, der aber, da SO_3 auch wieder zers. wird, zu einem stationären Zustand führte; die Zahl der pro Quant umgesetzten Moll. war bei konstanter Wellenlänge nur von der Konz. des gebildeten SO_3 abhängig. Da SO_3 bei 1860 stärker absorbiert als bei 2070, ist der Abfall mit der SO_3 -Konz. im 1. Falle stärker; der stationäre Zustand entspricht bei gleichen Anfangsdrucken bei 2070 75%, bei 1860 64% Zers. Die Kinetik konnte wegen des schwer zu berücksichtigenden Einflusses des SO_3 nur für den Anfang der Rk. einigermaßen sicher verfolgt werden; die Quantenausbeute, die bei 1860 Å 3,1 beträgt, sinkt mit steigender Wellenlänge. — Man könnte daran denken, daß die Rk. über die Spaltung der O_2 -Molekel geht, da dessen Dissoziationswärme der Wellenlänge 2220 entspricht, seine Absorption bei 1870 beträchtlich wird; so wäre das Ansteigen der Quantenausbeute erklärt. Aber auch die Zers. von SO_2 in SO_3 u. S_2 beginnt erst bei 2070 Å, nicht aber bei 2537 Å, obwohl die Energie, die dieser Wellenlänge entspricht, zur Dissoziation von SO_2 in $\text{SO} + \text{O}$ ausreichen sollte. Trotzdem findet bei 2537 weder Zers. des SO_2 noch Oxydation statt. Die Aufnahme des Bandenspektrums des SO_2 zeigte zwischen 3200 u. 2200 Å bei 2850 ein Maximum, bei 2400 ein Minimum u. ein erneutes Ansteigen nach kurzen Wellenlängen. Zwischen 2764 u. 2367 ist das Gebiet der verwaschenen Banden (Prädissoziation). Bei genügend tiefem Druck (2,5 mm) wird aber auch die Struktur bis zu 2600 Å sichtbar, die Prädissoziationsgrenze wird also bei hohen Drucken nur vorgeschoben u. liegt — wegen des Ausbleibens einer Rk. bei 2537 — wohl noch tiefer als 2537; das würde heißen, daß der Wert für die Dissoziation von SO kleiner ist als man bisher annahm (148 kcal). Wenn man mit STENVINKEL (C. 1930. II. 516) an-

nimmt, daß das im Prädissoziationszustand befindliche Mol. auch durch Zusammenstöße an der Dissoziation verhindert werden kann, so muß man eine ungewöhnlich lange Lebensdauer (10^{-8} — 10^{-9} Sek.) des angeregten Zustandes annehmen, um zu erklären, daß überhaupt kein Zerfall bei Atmosphärendruck eintritt. Daß die Termübergänge beim SO_2 stark von der Art des angeregten Zustandes abhängen, ergibt sich auch daraus, daß auch bei 3130 Å, also sehr langwelligem Licht, eine schwache Zers. stattfindet; es gibt also 2 wirksame Bereiche, zwischen denen ein unwirksamer liegt. Der Mechanismus muß natürlich im langwelligen Gebiet ganz anders sein als im kurzwelligen. (Ztschr. Elektrochem. **36**. 789—94. Sept. 1930. Berlin.) KLEMM.

A. K. Bhattacharya und **N. R. Dhar**, *Kinetik, Temperaturkoeffizient und Quantenausbeute einiger photochemischer Reaktionen*. (Vgl. C. **1930**. I. 3645.) Best. von Reaktionsordnung, Temp.-Koeffizient u. Quantenausbeute der folgenden Rkk.: I. *Natriummalonat* u. *Jod*, II. *Kaliumoxalat* u. *Brom*, III. *Citronensäure* u. *Kaliumpermanganat*, (IV.) *Oxalsäure* u. *Jodsäure*. — I. verläuft im Dunkeln bimolekular, Temp.-Koeff. zwischen 20 u. 30°: 2,22 (dunkel), 1,85 (4725 Å), 1,9 (5650 Å), 2,0 (7304 Å) u. 2,08 (8500 Å); die Quantenausbeute variiert zwischen 1,9 u. 11,9. — II. hat zwischen 20 u. 30° die folgenden Temp.-Koeff.: 5,6 (dunkel), 2,65 (4725 Å), 2,78 (5650 Å), 3,04 (7304 Å) u. 4,42 (8500 Å). — III. verläuft im Dunkeln bimolekular, Temp.-Koeff. zwischen 15 u. 25°: 2,92 (dunkel), 2,23 (4725 Å), 2,31 (5650 Å), 2,43 (7304 Å) u. 2,56 (8500 Å); die Quantenausbeute variiert zwischen 1,02 u. 10,13. — IV. verläuft im Licht monomolekular, eine merkliche Dunkelrk. findet nicht statt, der Temp.-Koeff. zwischen 15 u. 25° für eine 1000 Wattlampe ist 1,7; die Quantenausbeute variiert zwischen 11,2 u. 26,2. Die Quantenausbeute wächst bei allen Systemen mit der Temp. u. der Konz. des reagierenden Systems, sowie mit der Frequenz der einfallenden Strahlung. Die Messung der Extinktionskoeffizienten aller Systeme ergibt, daß merkliche Absorption der Strahlung 8000 Å stattfindet, u. daß diese Absorption zur Beschleunigung der Rkk. führt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **192**. 219—23. 13/9. 1930. Allahabad, Univ. Chem. Lab.) LESZYNSKI.

A. K. Bhattacharya und **N. R. Dhar**, *Photochemische Reaktionen zwischen Hydroxylammoniumchlorid und Jod und Hydraziniumchlorid und Jod*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Rk. zwischen Hydroxylaminchlorid u. Jod in Ggw. von HCl verläuft im Dunkeln bimolekular, Temp.-Koeff. zwischen 20 u. 30°: 2,54. Temp.-Koeff. der Lichtrk.: 1,94 (4725 Å), 2,1 (5650 Å), 2,25 (7304 Å) u. 2,28 (8500 Å). Die Quantenausbeute variiert zwischen 2,35 u. 17,4. Die Rk. zwischen Hydraziniumchlorid u. Jod in Ggw. von HCl verläuft im Dunkeln bimolekular, Temp.-Koeff. zwischen 25 u. 35° 2,6. Temp.-Koeff. der Lichtrk. 1,97 (4725 Å), 2,08 (5650 Å), 2,18 (7304 Å) u. 2,25 (8500 Å). Die Quantenausbeute variiert zwischen 2 u. 14,6. Die Messungen der Extinktionskoeffizienten der beiden Systeme zeigen, daß merkliche Absorption der Strahlung von 8000 Å stattfindet u. zu einer Beschleunigung der Rk. führt. Das Verhältnis der Lichtabsorption oder der Intensität der einfallenden Strahlung u. der Geschwindigkeit der beiden Rkk. kann sich von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{3}{2}$ ändern u. hängt vom Geschwindigkeitsverhältnis der Licht- u. Dunkelrkk. ab. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **192**. 210—18. 13/9. 1930. Allahabad, Univ. Chem. Lab.) LESZYNSKI.

Ferdinand Allisson, *Oxydoreduktionen mit Chlorophyll und anderen Sensibilisatoren*. Der Sensibilisator einer photochem. Rk. wirkt nach der Theorie von BAUR so, daß an ihm durch Absorption eines Lichtquants eine positive u. eine negative Stelle auftritt, daß er also zur „molekularen Elektrolyse“ befähigt ist. Aus dieser Theorie folgt unter anderem, daß die photolyt. Umsetzung in einem System von der Natur des Sensibilisators unabhängig sein muß. Vf. untersucht im Anschluß an die Verss. von BÖHI (C. **1929**. II. 388) am Chlorophyll, ob *Oxalsäure* u. *Oxalationen* — wie die Theorie erwarten läßt — anod. u. kathod. depolarisierend wirken u. ob weiter auch Wasserstoff zu anod. Depolarisation geeignet ist. — Oxalation wirkt bekanntlich in der EDERSCHEN Lsg. als anod. Depolarisator, wenn man mit Eosin sensibilisiert. Chlorophyll konnte nicht statt Eosin als photodynam. Farbstoff verwendet werden (weder im homogenen, noch im heterogenen System), weil Sublimat ihm diese Eig. nimmt. Als hingegen Sublimat durch andere kathod. Depolarisatoren ersetzt wurde, wirkte Oxalat in der gewünschten Weise in dem angegebenen System. — In dem aus Sensibilisator, organ. Reduktor u. reduzierbarem Farbstoff (Acceptor) gebildeten System läßt sich der Reduktor nur dann durch Wasserstoff ersetzen, wenn man ihn mit Platinschwarz oder Palladium-BaSO₄ aktiviert. Diese Aktivierung ist so stark, daß die Photolyse auch dann eintritt, wenn die von NEUWEILER (C. **1928**. I. 2487) postulierte Acceptor-

aktivierung durch Resonanz (Absorption des Acceptors links von der des Sensibilisators) nicht mitspielt. — Ganz analog verhalten sich Systeme, in denen nicht Wasserstoff als anod., sondern Sauerstoff als kathod. Depolarisator auftritt bzw. gemischte Systeme: Man kann die Knallgasphotolyse mit vielen Sensibilisatoren erreichen, wenn Platinschwarz zugegen ist. Chlorophyll wirkt sogar ohne letzteres. Mit Amino-G-Salz (1-amino-2-naphthol-6,8-disulfosaurem Natrium) trat sogar in wss. Lsg. — A. wirkt immer insofern etwas störend, als Sauerstoff den A. für sich oxydiert — u. ohne Pt-Schwarz Knallgasphotolyse ein, ohne daß jedoch der Dunkeleffekt ganz zum Verschwinden gebracht werden konnte. — Die Übertragung der Ergebnisse auf der Wasserphotolyse ($H_2O = \frac{1}{2} H_2O_2 + \frac{1}{2} H_2$) gelang nicht. (Helv. chim. Acta 13. 788—805. 1/10. 1930. Zürich, Physikal.-chem. Inst. d. Eidgen. Techn. Hochsch.) BERGMANN.

H. Kerschbaum, *Über eine Methode zur Trennung des Sperrschichtphotoeffekts und des inneren Photoeffektes an Zellen aus kristallinen Halbleitern.* (Vorl. Mitt.) (Vgl. DUHME u. SCHOTTKY, C. 1930. II. 2108.) Wird eine Sperrschichtphotozelle bei angelegter äußerer Vorspannung untersucht, so ist sowohl der Sperrschichtphotoeffekt als auch der innere Photoeffekt vorhanden. Der Sperrschichtphotoeffekt wird mit zunehmender positiver Vorspannung abnehmen, der innere Photoeffekt dagegen abnehmen. Vf. gibt eine Methode an, diese beiden Effekte meßtechn. zu trennen u. zu beobachten. (Naturwiss. 18. 832—33. 26/9. 1930. Berlin-Siemensstadt, Zentrallab. d. Siemens & Halske A.-G.) LESZYNSKI.

59 Vorträge (mit Diskussionen), darunter 13 zusammenfassende Vorträge über das Hauptthema: Spektroskopie und Molekelbau. Berlin: Verlag Chemie ([Komm.: H. Haessel Comm. Gesch., Leipzig] 1930. (IV, 259 S.) 4^o. = XXXV. Hauptversammlung d. Deutschen Bunsen-Gesellschaft f. angewandte physikal. Chemie. nn. M. 12.—

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Günther Briegleb, *Die polaren Eigenschaften der COOH-Gruppe in einigen organischen Fettsäuren und in der Benzoesäure.* (Dipolmoment, Assoziation, Löslichkeit und elektrochemisches Verhalten.) Es werden dielektr. Messungen an Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Isovalerian- u. Benzoesäure in benzol. Lsgg. mitgeteilt. Aus Mol.-Gew.-Bestst. von Fettsäuren in Bzl. u. aus der Messung von Assoziationsgleichgewichten im Dampfzustand ergibt sich, daß in unendlich verd. Lsgg. der bimolekulare Zustand als Endzustand angenähert wird, so daß die Dipolmessungen nur die Momente der Doppelmoleküle ergeben können. Der Zusammenhalt der Doppelmoleküle läßt sich hauptsächlich auf die COOH-Gruppen zurückführen, während bei der Polymerisation der Doppelmoleküle zu höheren Komplexen außerdem auch die Polarisierbarkeit der KW-stoffreste eine mit wachsender Kette zunehmende Rolle spielt. Vf. weist auf Grund allgemeiner Betrachtungen nach, daß es in Lsgg. u. Fl. im allgemeinen nicht zur Bldg. stöchiometr. definierter Doppelmoleküle, sondern nur zur Bldg. verschiedenartiger, von der Konz. abhängiger Komplexe kommt. Aus den dielektr. Messungen ergibt sich, daß die Momente der Doppelmoleküle in der Reihe der Fettsäuren von Ameisen- nach Essigsäure abnehmen u. dann konstant werden. Die Molarpolarisation der Ameisen- u. Essigsäure zeigt eine starke Konz.-Abhängigkeit, die mit länger werdender Kette abnimmt. Ebenso nimmt der effektive Radius der Dipolwrkg. in gleicher Weise ab. Das Dipolmoment erfährt also eine mit der Kettenlänge zunehmende ster. Abschirmung. Ähnliches gilt für die Einzelmoleküle, deren Moment sich aus Messungen an den Säureestern beurteilen läßt. Weiterhin werden Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen Dissoziationsvermögen u. polarem Aufbau der Säuremoleküle angestellt. Aus dielektr. Messungen über die Abhängigkeit der Molarpolarisation von in Bzl. gel. Säuremolekülen von zugesetztem W. ergibt sich eine starke Beeinflussung der Säuremoleküle durch die H₂O-Dipole, die von Essigsäure nach Isovaleriansäure abnimmt u. daher von ster. Einflüssen abhängig ist. Zum Schluß werden einige Verss. über die Löslichkeit von W. in Bzl.-Säuremischungen mitgeteilt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 10. 205—37. Okt. 1930. Karlsruhe, Inst. f. Physikal. Chemie u. Elektrochemie.) KORTÜM.

M. J. Druyvesteyn, *Der Niedervoltbogen.* Diskussion der HOLST-OOSTERHUISschen u. der COMPTON-ECKARTSchen Theorien des Niedervoltbogens. Erweiterung der letztgenannten Theorie durch die Annahme einer Energieübertragung von schnellen auf langsame Elektronen. Diskussion des Spektrums des Ar-Niedervoltbogens. Sondenmessungen an Ar- u. Ne-Niedervoltbogen ergeben Potentialmaxima von 11,40 bei

Ar (1 s) u. von 18,50 bei Ne (2 p). Die höchste Elektronenkonz. beträgt etwa $2 \cdot 10^{12}$ Elektronen \cdot cm⁻³. Erweiterung der Sondentheorie von LANGMUIR u. MOTT-SMITH. (Ztschr. Physik. 64. 781—98. 22/9. 1930. Eindhoven, Natuurk. Lab. d. N. V. PHILIPS' Gloeilampenfabr.) LESZYNSKI.

F. C. Todd jr. und T. E. Browne, *Verkleinern kurzer Entladung nach Stromunterbrechung*. Bei Verwendung hochschm. Elektroden, wie C u. W, treten bei verringerter Entladung besondere Erscheinungen auf. Sie lassen sich auf eine Thermionenemission der hoch erhitzten Elektroden zurückführen. (Physical Rev. [2]. 36. 732—37. 15/8. 1930. Res. Lab., WESTINGHOUSE E. a. M. Co.) HEPPNER.

T. E. Browne jr. und F. C. Todd, *Auslöschung von kurzen Entladungen zwischen Messingelektroden nach Unterbrechung des Stromes*. Durch Verkleinern des Elektrodenabstands wird die durch den Verschiebungsstrom entstehende dielekt. Aufladung nach Stromunterbrechung innerhalb gewisser Grenzen stark erhöht. (Physical Rev. [2]. 36. 726—31. 15/8. 1930. Res. Lab., WESTINGHOUSE E. a. M. Co.) HEPPNER.

Karl T. Compton, *Eine Erklärung für den Druck und die hohe Geschwindigkeit von Dampfstrahlen an Kathoden bei Vakuumentladung*. TANBERGS Folgerung, daß der bei Vakuumentladungen sich entwickelnde Dampf von Kupferkathoden eine Temp. von 5000000° K. hat, wird widerlegt. Die hierbei auftretenden Drucke werden ausreichend erklärt durch den Akkomodationskoeffizienten, wenn die auftretenden Kupferionen 2% ihrer kinet. Einfallsenergie nach Neutralisation an der Kathode behalten. (Physical Rev. [2]. 36. 706—08. 15/8. 1930. Massachusetts, Inst. of Technology.) HEPPNER.

Herschel Hunt und Walter C. Schumb, *Die Dissoziation von Kohlendioxyd in der elektrodenlosen Entladung*. Es wurde mit einer gegen früher (C. 1930. II. 2745) verbesserten Apparatur das Verh. von CO₂ gegenüber einer elektrodenlosen Entladung von 34 m Wellenlänge untersucht. CO₂ zerfällt dabei in CO + O₂; aber nur bis zu einem bestimmten Grade, u. zwar um so weiter, je kleiner der Druck ist. Da man andererseits unter den gleichen Bedingungen aus CO + O₂ CO₂ erhält, handelt es sich um ein Gleichgewicht. Die Einstellung dieses Gleichgewichts ist in 2 Minuten beendet. Es wurden die Einflüsse verschiedener Faktoren auf die Lage des Gleichgewichts untersucht. Bei Variation der Zus. wird das Massenwirkungsgesetz nicht streng befolgt. Ebenso ist die oben erwähnte Druckabhängigkeit nur in qualitativer Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz. He — als inertes Gas — verschiebt das Gleichgewicht in der Richtung stärkerer Zers. Eine Änderung der Wellenlänge von 34 auf 51 m änderte nichts an der Lage des Gleichgewichts. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3152—59. Aug. 1930. Cambridge [Mass.], Massachusetts Inst. of Techn.) KLEMM.

Ernest G. Linder, *Organische Reaktionen bei elektrischen Gasentladungen*. Unters. über die Wrkg. elektr. Entladungen auf die Dämpfe der geradkettigen Paraffin-KW-stoffe. Es ergibt sich ein der elektr. Leitung in Fl. analoges Verh. insofern, als der chem. Umsatz (d. h. die Menge des in Freiheit gesetzten Wasserstoffes) der Stromstärke proportional zu sein scheint u. unabhängig von Dampfdruck u. Spannung. Es scheint in der Reihe der unverzweigten Paraffin-KW-stoffe eine einfache Beziehung zwischen Länge der Kette u. Menge des in Freiheit gesetzten Wasserstoffes zu bestehen. (Physical Rev. [2] 36. 374. 15/7. 1930. Cornell Univ.) LESZYNSKI.

Julius Kroczeck und Ernst Lübcke, *Zum Querwiderstand der Oxydschicht von Glühkathoden*. An aus 95% BaCO₃ u. 5% SrCO₃ hergestellten Oxydpastekathoden wird der Querwiderstand der Oxydschicht durch die Messung der infolge der Elektronenemission eintretenden Abkühlung bestimmt. In der bekannten, von ROTHE unter der Annahme linearer Verteilung des Emissionsstromes längs des Fadens aufgestellten Leistungsbilanz tritt neben dem Querwiderstand noch die Austrittsarbeit als Unbekannte auf, so daß durch Messung bei mehreren Emissionsströmen beide ermittelt werden können. Die Einstellung auf gleiche Temp. erfolgt mittels Mikropyrometers, die Best. der Abkühlungsleistung durch Strom- u. Spannungsmessungen. Vff. finden, daß die Zus. der Paste keinen wesentlichen Einfluß auf den Querwiderstand hat, daß dagegen ein Einfluß der Korngröße vorhanden ist. Der Einfluß der Schichtdicke ist wenig bemerkbar. Alle Effekte treten zurück hinter dem Einfluß von Formierung u. Temp. Innerhalb des untersuchten Temp.-Intervalls (800—1000°) ist der Querwiderstand als OHMScher Widerstand anzusehen. Als Erklärung dafür, daß die von den Vff. gemessenen Widerstandswerte kleiner sind als die von SPANNER früher am BaO gemessenen, wird die nach HARRIS vorhandene „Rückdiffusion“ von Erdalkalimetall

von der Oberfläche zum Kerndraht angegeben. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 9. 252—61. 12/6. 1930. Siemensstadt, Forschungslab.) DÜSING.

Klara Weil, *Über Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von Platin bei Entgasung im Hochvakuum und nachfolgender Beladung mit Wasserstoff*. Durch kontinuierliches Glühen im Hochvakuum wird eine Pt-Folie entgast, dann mit Wasserstoff beladen. Bei nachfolgendem Glühen wurde der Wasserstoff leicht wieder abgegeben. Es wird gezeigt, daß die Gasbeladung den Widerstand des Pt bis zu 3% erhöht. (Ztschr. Physik 64. 237—47. 20/8. 1930. Wien, III. physikal. Inst. d. Univ.) HEPPNER.

N. H. Frank, *Über die metallische Widerstandsänderung in starken Magnetfeldern*. Ableitung des Gesetzes der Widerstandsänderung von Metallen in beliebig starken Magnetfeldern aus der SOMMERFELDSchen Theorie. Die abgeleitete Formel erklärt befriedigend die Abweichungen vom quadrat. Gesetz. (Ztschr. Physik 64. 650—56. 10/9. 1930. Zur Zeit München.) LESZYNSKI.

L. W. Mc Keehan, *Elektrischer Widerstand von Nickel- und Permalloydrähten, bedingt durch longitudinale Magnetisierung und Spannung*. (Vgl. C. 1930. II. 361.) Zusammenfassende Darst. mit ausführlicher Bibliographie. (Physical Rev. [2] 36. 948—77. 1/9. 1930. Yale Univ., Sloane Phys. Lab.) BRILL.

Boris Hochberg und Anton Walther, *Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit an Chlornatriumkristallen*. Messungen der elektr. Leitfähigkeit des NaCl im Temp.-Intervall von 25—800°. Unters. der Entstehung einer Polarisation bei tiefen Temp. u. deren Einfluß auf die Leitfähigkeit. Von 25—550° wird die Leitfähigkeit durch die Beziehung $\sigma = A e^{(-B/T)}$ dargestellt. Die Polarisation beginnt sich unterhalb 270° auszubilden u. setzt im Gebiet von 140—270° so schnell ein, daß es nicht gelungen ist, den Anfangsstrom zu messen. Der Temp.-Verlauf der elektr. Restleitfähigkeit wird durch die gleiche Formel — mit anderen Konstanten — dargestellt. Bei Temp. oberhalb 550° kommt zu der Leitung durch Na⁺-Ionen noch eine Leitung durch Cl⁻-Ionen hinzu, die für das Auftreten eines zweiten Gliedes in der Temp.-Formel verantwortlich ist. Die Verss. bei hohen Temp. wurden von B. D. Tasulakow ausgeführt. Bei 700° werden schon ungefähr 55% ± 15% des Stromes von Cl⁻-Ionen getragen. (Ztschr. Physik 64. 392—401. 28/8. 1930. Leningrad, Staatl. Physik.-Techn. Inst.) LESZ.

Edwin C. Righellato und Cecil W. Davies, *Die Ausdehnung der Dissoziation von Salzen in Wasser*. II. Teil. Ein-, zweiwertige Salze. (I. vgl. DAVIES, Trans. Faraday Soc. 23 [1927]. 351.) Es wird gezeigt, daß die Mehrzahl der ein-, zweiwertigen Salze in verd. wss. Lsg. nicht völlig dissoziiert sind. Die Dissoziationskonstanten einiger Salze werden aus Leitfähigkeitsdaten berechnet, sie stimmen überein mit Werten, die aus experimentellen Überführungszahlen berechnet wurden. (Trans. Faraday Soc. 26. 592—600. Okt. 1930. London-Battersea, Polytechn.) WRESCHNER.

S. Glasstone und J. C. Speakman, *Der Elektroniederschlag von Kobalt-Nickellegierungen*. I. Teil. (Vgl. C. 1930. II. 97.) Es wurde die Zus. von Legierungen untersucht, die aus gut gepufferten gemischten Co- u. Ni-Sulfatlgg. niedergeschlagen werden, bei Stromdichten von 0,0028 — ca. 6 Amp./qdm. Bei niedrigen Stromdichten ist die Zus. der Legierung für eine gegebene Lsg. fast unabhängig von der Stromdichte; von einer bestimmten Stromdichte an nimmt der Co-Geh. der Legierung ab. Die Zus. der Ndd. ist bei niedrigen Stromdichten fast unabhängig von der Verdünnung der Lsg. u. wird durch Rühren nicht merklich beeinflusst. Die Legierungen enthalten stets relativ mehr Co als die Elektrolyte. Die Abnahme des Co-Geh. bei wachsender Stromdichte wird mit der Verarmung der kathod. Lsg. an Co-Ionen in Zusammenhang gebracht. Bei Verdünnung der Lsg. tritt diese Abnahme noch deutlicher in Erscheinung, kann aber durch Rühren bis zu einem gewissen Grade verhindert werden. Die Zus. der anfänglich niedergeschlagenen Legierungen ist unabhängig vom p_H der Lsg.; die Stromwirksamkeit für Metallabscheidung nimmt mit steigendem p_H zu, der Verarmungseffekt des Elektrolyten wird bei niedrigeren Stromdichten beobachtet. Die Ggw. von Acetationen scheint ohne Einfluß auf die Co- u. Ni-Abscheidung aus gemischten Sulfatlgg. (Trans. Faraday Soc. 26. 565—74. Okt. 1930. Sheffield, Univ.) WRESCHNER.

Edmund C. Stoner, *Freie Elektronen und Ferromagnetismus*. (Vgl. C. 1930. II. 2494.) Nach den Messungen von DORFMANN, JAANUS u. KIKOIN ist die „spezif. Wärme der Elektronen“ am CURIE-Punkt des Nickels nahezu von der Größe der gesamten spezif. Wärme (vgl. C. 1929. I. 3075); also läuft der Ferromagnetismus parallel dem Auftreten von „freien“ Elektronen. Andererseits ist nach der HEISENBERG'schen Theorie der Ferromagnetismus an die „Austausch“-Elektronen geknüpft. Um zu prüfen, ob die Zahl der „Austausch“-Elektronen gleich der der „freien“ Elektronen ist, vergleicht Vf. in

einer quantenstatist. Betrachtung die Wechselwirkungsenergie mit der kinet. Energie der „freien“ Elektronen; bei spontaner Magnetisierung muß die erste Energie überwiegen. Vf. gibt eine untere Grenze der CURIE-Temp. als Funktion der Sättigung an. Sie führt auf einen Größenordnungsmäßig zu hohen CURIE-Punkt. Daher kann der Ferromagnetismus nicht durch die „freien“ Elektronen verursacht sein. (Proceed. Leeds philos. literary Soc. 2. 50—55. April 1930. Leeds, Univ., Phys. Lab.) EISENSCH.

Edmund C. Stoner, *Die Austauschwechselwirkungstheorie des Ferromagnetismus*. HEISENBERG behandelt einen ferromagnet. Krystall als ein zusammenhängendes System derart, daß die Elektronenspins sich zu einem resultierenden s zusammensetzen (C. 1928. II. 1189). Um dieses komplizierte System zu behandeln, sind vereinfachende Annahmen notwendig, die vermutlich die Ursache dafür sind, daß im Endergebnis Glieder auftreten, die der Erfahrung widersprechen. Vf. behandelt den Krystall als Aggregat von Atomen, die nur mit ihren Nachbarn in Wechselwrkg. stehen, u. deren Spins voneinander unabhängig sind. Das Ergebnis ist im wesentlichen dasselbe wie bei HEISENBERG, aber die Unstimmigkeiten treten nicht auf. (Proceed. Leeds philos. literary Soc. 2. 56—60. April 1930. Leeds, Univ., Phys. Lab.) EISENSCHITZ.

Francis Bittner, *Über die magnetischen Eigenschaften von Metallen*. Die Verschiedenheit der Werte für die Suszeptibilität der Alkalimetalle wird auf geringe Verunreinigungen u. die an Cu u. Ag nachgewiesene Strukturabhängigkeit zurückgeführt. Theoret. Überlegungen lassen darauf schließen, daß außer dem Magnetismus der freien Elektronen u. dem Diamagnetismus der Ionen auch noch gebundene Elektronen einen Beitrag zur Suszeptibilität der Alkalimetalle liefern müssen. (Physical Rev. [2] 36. 978—83. 1/9. 1930. California, Inst. of Techn.) BRILL.

L. Landau, *Diamagnetismus der Metalle*. Es wird gezeigt, daß schon freie Elektronen in der Quantentheorie, außer dem Spin-Paramagnetismus, einen von den Bahnen herrührenden, von Null verschiedenen Diamagnetismus haben, welcher in der Teilendlichkeit der Elektronenbahnen im Magnetfeld seinen Ursprung hat. Weitere mögliche Folgerungen dieser Teilendlichkeit werden angedeutet. (Ztschr. Physik 64. 629 bis 637. 10/9. 1930. Zur Zeit Cambridge, Cavendish Lab.) LESZYNSKI.

N. S. Akulov, *Beweis der Unmöglichkeit spontaner Magnetisierung. Eine Bemerkung zur Weiss-Heisenbergschen Theorie*. Die beiden Erfahrungsatachen, daß ferromagnet. Krystalle einerseits scharfe energet. Anisotropie, andererseits verschwindend kleine Hystereseverluste haben, sind bei Annahme spontaner Magnetisierung (d. h. bei der Annahme, daß die Magnetisierungsintensität des Krystalles bei dem Umagnetisierungsprozeß ohne Rotation des äußeren Magnetfeldes dem Betrage nach konstant bleibt) miteinander unvereinbar. (Ztschr. Physik 64. 559—62. 4/9. 1930. Königsberg i. Pr., II. Physik. Inst.) LESZYNSKI.

N. S. Akulov, *Über die Natur der Remanenz und der Hysteresisverluste*. (Vgl. C. 1930. I. 1908.) Es wird in Übereinstimmung mit der Erfahrung abgeleitet, daß der einzelne ferromagnet. Krystall keine Remanenz u. Hysteresisverluste hat, daß vielmehr nur der Polykrystall diese Eigg. besitzen kann. Sie werden durch gegenseitige elast. Wrkg. u. Deformation der Elementarkrystalle verursacht. Es werden die allgemeinen Formeln zur Berechnung der Energie, der Remanenz u. der Hysteresisverluste eines deformierten Krystalles gegeben u. eine Reihe wichtiger Eigg. der Ferromagnetica gedeutet. (Ztschr. Physik 64. 817—29. 22/9. 1930. zur Zeit Königsberg, II. Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

R. Becker und M. Kersten, *Die Magnetisierung von Nickeldraht unter starkem Zug. II. Mitt. zur Theorie der Magnetisierungskurve*. (I. vgl. C. 1930. II. 361.) Quantitative theoret. u. experimentelle Verfolgung des Einflusses von elast. Verzerrungen auf die Magnetisierungskurve für starkem äußerem Zug unterworfenen Ni-Draht. (Ztschr. Physik 64. 660—81. 10/9. 1930. Berlin, Inst. f. theor. Physik d. Techn. Hochsch. u. Berlin-Reinickendorf, AEG.-Forsch.-Inst.) LESZYNSKI.

Walter B. Ellwood, *Experimentelle Bestimmung der Temperaturänderung, die einem Wechsel in der Magnetisierung von Eisen parallel geht*. Der vom Vf. beschriebene Erwärmungs- u. Abkühlungseffekt bei der Magnetisierung von Eisen (vgl. C. 1929. II. 395) soll experimentell sichergestellt werden. Untersucht wird Stahl von 1,08% C, einem mechan. Gemenge von Zementit in einem Ferritgerüst. Das Material ist in Reismehl im Vakuum wärmeisoliert; das Gefäß ist von W. umspült, dessen Temp. auf $1/100^{\circ}$ konstant gehalten wird; um das Calorimetergefäß ist die Magnetisierungsspule gewickelt. Der Stahl gelang in Form von 104 1 mm starker Zylinder zur Unters., die

mit Cu-Drähten zu einer Thermosäule verbunden sind. Es können noch ca. $2 \cdot 10^{-60}$ gemessen werden, entsprechend einer Wärmemenge von 87 erg pro ccm Stahl. Die gefundenen Wärmeeffekte waren innerhalb dieser Meßgenauigkeit reproduzierbar; Strahlungs- u. Wirbelstromverluste werden korrigiert. Es wird gezeigt, daß keine Verzögerung in der Einstellung des Magnetisierungszustandes stattfindet. Typ. Ergebnis eines Vers.: Von + 290 bis + 20 Gauß Erwärmung, von + 20 bis - 8 Gauß Abkühlung, von - 8 bis - 90 Gauß plötzliche Erwärmung, von - 90 bis - 290 Gauß Abkühlung. Die gesamte Hysteresiswärme hängt von dem Bereich des Magnetisierungsvorganges u. auch von seiner Geschwindigkeit ab. (Physical Rev. [2]. 36. 1066—82. 15/9. 1930. Columbia Univ., Dep. of Physics.)

EISENSCHITZ.

H. Zahn, Zur Auffassung des Halleffektes. Die qualitative Erklärung des anomalen Halleffektes mit positivem R -Wert gelang PETERLS (vgl. C. 1929. I. 1782) durch Berücksichtigung der Struktureigg. Auch die abnorme Größe des Effekts bei manchen Substanzen bei n. Vorzeichen ist auf Struktureigg. zurückzuführen. Nach Beobachtungen des Vfs. an Sb-Sn-Legierungen kann bei gleichzeitig stattfindender Strukturänderung der große positive R -Wert des Sb durch geringe Sn-Zusätze zu sehr kleinen negativen Werten überspringen. Der Halleffekt darf aber nicht nur als strukturell bedingt angesehen werden. Bei fl. K-Na-Legierung, bei der die Komponenten im Verhältnis der Atomgewichte stehen, fand Vi. einen deutlichen Effekt von der zu erwartenden Größe u. mit dem richtigen Vorzeichen ($10^4 R = -42$). Demnach erscheint es zweckmäßig, zwischen einem „Elektronengas-Halleffekt“, der ganz rein nur bei fl. Metallen auftreten kann, u. einem „Struktur-Halleffekt“ zu unterscheiden. (Naturwiss. 18. 848. 3/10. 1930. Kiel, Inst. f. Experimentalphysik.)

WRESCHNER.

H. Schmolke, Über die thermodynamische Untersuchung von unterkühlten Phasen. Es wird gezeigt, daß das NERNSTSCHE Wärmethorem bei der Unters. unterkühlter Phasen zwar nicht angewendet werden darf, daß es aber nicht gerechtfertigt erscheint, deshalb von einem „Versagen“ des Theorems zu sprechen, da sich das Problem der unterkühlten Phasen der thermodynam. Behandlung völlig entzieht. (Ztschr. Physik 64. 714—16. 10/9. 1930. Berlin.)

LESZYNSKI.

S. E. Garcia Subero, Die Gibbs-Helmholtzsche Formel. Vf. hält die Kritik von PALACIOS (C. 1930. I. 3650) an der NERNSTSCHEM Darst. der GIBBS-HELMHOLTZSCHE Gleichung für unbegründet u. bringt zur Erwidering eine Arbeit von BOUTARIC (Le Radium 1919. 257) über den gleichen Gegenstand. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 28. 1089—97. 15/10. 1930. Madrid, Lab. f. allg. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

J. Palacios, Erwidering auf die Einwände des Herrn Garcia Subero. (Vgl. vorst. Ref.) (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 28. 1098—99. 15/10. 1930.)

R. K. MÜLLER.

Robert Taft und Jesse Stareck, Beziehungen zwischen Schmelzpunkten, normalen Siedepunkten und kritischen Temperaturen. Vff. geben eine Übersicht über die verschiedenen Regeln, die für die Beziehungen zwischen T_B (Siedepunkt), T_F (Schmelzpunkt) u. T_C (krit. Temp.) angegeben worden sind u. berichten über eigene Unters. über die Verhältnisse T_F/T_C , T_B/T_C u. die Regel $T_F + T_B = T_C$ (alles in absol. Temp.), die sie an Hand der internationalen Tabellen über krit. Daten angestellt haben. T_F/T_C u. T_F/T_B ist nur für gewisse Körperklassen einigermaßen konstant; bei den aliph. KW-stoffen nähert sich T_F/T_B dem Grenzwert 0,5. — T_B/T_C ist eher als „Konstante“ anzusehen (Regel von GULDBERG, Ztschr. physikal. Chem. 5 [1890]. 374 u. von GUYE, Bull. Soc. chim. France [3]. 4 [1890]. 262); als Faustregel scheint die Beziehung $T_F + T_B = T_C$ am brauchbarsten zu sein. (Journ. physical Chem. 34. 2307—17. Okt. 1930. Lawrence, Univ. of Kansas.)

HARTNER.

W. H. Rodebush und S. M. Troxel, Die Bildungswärme des molekularen Sauerstoffes. Vff. bestimmen die Bildungswärme von O_2 nach einer der COPELANDSCHEM (vgl. C. 1930. II. 1203) ähnlichen Methode u. finden gleichfalls 160 kcal. Es zeigen sich jedoch Fehlerquellen, nach deren Beseitigung sich eine Bildungswärme von nur 131 kcal ergibt. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3467. Aug. 1930. Urbana, Illinois, Univ. of Illinois, Chem. Lab.)

EISENSCHITZ.

Warren P. Baxter, Die Dissoziationswärme von Sauerstoff. Nach MECKE (vgl. C. 1930. I. 938) u. HENRI (vgl. C. 1930. I. 2687) ist die Dissoziationswärme von O_2 120 kcal, nach KONDRATJEW (C. 1930. II. 1335) 118 kcal. Die Quantenausbeute der photochem. Rk. (bei 4047 Å) $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$ wird weder durch überschüssiges CO_2 noch durch Herabsetzung des Gasdruckes auf 0,01 mm herabgesetzt; daraus folgt ein Reaktionsmechanismus ohne Stoßübertragung der Energie; danach führt die Absorption von 4047 Å zu Dissoziation $NO_2 \rightarrow NO + O$ u. zur Disso-

zationswärme 115 kcal von O₂ in Übereinstimmung mit KONDRATJEW. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3468. Aug. 1930. Berkeley, California, Univ. of California, Dep. of Chemistry.)

EISENSCHITZ.

C. W. Stephenson, *Die Flammenbewegung in geschlossenen Gefäßen*. 1. Die Geschwindigkeit der Flamme zeigt eine maximale Änderung in dem Augenblick, wenn das Vol. des verbrannten Gases gleich dem Vol. des unverbrannten Gases ist. 2. Bei exzentr. Verbrennung zeigt die Flamme das Bestreben, konzent. zu werden. 3. Bei mehrfacher Verbrennung breitet sich jede Flamme so aus, als ob sie auf ein isoliertes Gebiet des Gefäßes beschränkt wäre. 4. Die Gasgeschwindigkeit an einer Seite der Flammenoberfläche unterscheidet sich in Größe u. Vorzeichen von der Gasgeschwindigkeit auf der anderen Seite. Diese aus den experimentellen Unters. von ELLIS abgeleiteten Bedingungen (vgl. ELLIS u. WHEELER, C. 1929. I. 1085) wurden mathemat. analyt. untersucht u. bestätigt. (Trans. Faraday Soc. 26. 577—87. Okt. 1930.) WRESCHNER.

W. P. Jorissen und **B. L. Ongkiehong**, *Das Auslöschen von Flammen in Atmosphären gewisser Zusammensetzung und an den Grenzen der Explosionsbereiche*. (Vgl. JORISSEN, C. 1929. I. 1314.) An Hand der Daten von EITNER (Habilitationsschrift, Karlsruhe 1902) u. a. wird der O₂-Geh. von Atmosphären, in denen Flammen verlöschen, mit demjenigen von Gasgemischen, in denen die Explosionsgrenzen zusammengefallen sind, verglichen; die Ergebnisse stimmen annähernd überein, außer bei CO. Die Verhältnisse in der BUNSEN-Flamme werden diskutiert. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 1069—74. 1929. Leiden, Univ.) KRÜGER.

A. Eucken, *Der Reaktionsmechanismus der Kohlenstoffverbrennung*. Hinweis auf eine Veröffentlichung von SIHVONEN (C. 1930. II. 2237), der aus seinen Verss. schließt, daß in reinem strömendem O₂ unter sehr geringem Druck (von de. Größenordnung 0,01 bis 0,1 mm Hg) u. hohen Tempp. (zwischen 800 u. 1400°) die Rk. nach der Gleichung: $3C + 2O_2 = CO_2 + 2CO$ verläuft. (Kohle u. Erz 27. 579—82. 12/9. 1930. Göttingen.) BÖRNSTEIN.

M. Prettre, **P. Dumanois** und **P. Laffitte**, *Über die Entflammung und Verbrennung von Pentan-Luftgemischen*. Die früher mitgeteilten Angaben (C. 1930. II. 2750) werden dahingehend erweitert, daß der Einfluß von explosionsfördernden u. verzögernden Stoffen auf die Entflammung u. Verbrennung von *Pentan-Luft*-Gemischen nach der angegebenen Methode untersucht wird. Der Zusatz eines Antiklopfmittels, wie *Benzol*, *Zinnäthyl*, *Bleiäthyl*, zum *Pentan* bewirkt eine Herabsetzung bzw. vollständige Unterdrückung des ersten Entflammungspunktes u. eine Verlangsamung der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flamme je nach seiner Menge u. dem Grade seiner Wirksamkeit. Dagegen wird der zweite Entflammungspunkt durch den Zusatz nicht geändert außer bei sehr pentanreichen Gemischen. Explosionsfördernde Stoffe, wie *Amylnitrit*, setzen den ersten Entflammungspunkt ebenfalls hinauf, beschleunigen jedoch die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flamme erheblich. (Compt. rend. Acad. Sciences 191. 414—16. 1/9. 1930.) KORTÜM.

W. E. Garner, *Über den Knall fester Explosivstoffe*. Es wird eine Gleichung abgeleitet für die Rk.-Geschwindigkeiten zwischen langsamer therm. Zers. u. Explosion mit Knall. Experimentelle Bestätigungen der Gleichung fehlen noch. (Trans. Faraday Soc. 26. 590—92. Okt. 1930. Bristol, Univ.) WRESCHNER.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

A. Dumanski, *Über die Anwendung von Dreieckskoordinaten zur graphischen Darstellung von Kolloidzuständen*. Bei der Unters. kolloider Zustände handelt es sich um Systeme mit vielen Komponenten, die sich aber meist auf eine Abhängigkeit von drei Komponenten zurückführen lassen. Zur Darst. der Veränderungen solcher Systeme ist die schon von GIBBS verwendete graph. Methode der Dreieckskoordinaten geeignet. Vf. gibt eine kurze Zusammenstellung derartiger Arbeiten, die in seinem Laboratorium ausgeführt wurden. Bei Unters. der *Teilchengröße* u. *Peptisation* wurden als Komponenten verwendet: ein Salz (FeCl₃), ein Stoff, der mit diesem Salz ein Kolloid bilden kann (NaOH), u. ein Peptisator (mehrwertige Alkohole, Zucker, höhere Polyosen, Oxy-säuren). Zur Erforschung der *Sensibilisierung* u. *Stabilisierung* wurde der Einfluß eines organ. Stoffes u. eines Salzes untersucht in den Systemen: Sol-A-W. u. Sol-A.-Salzslg. Unters. über *Hydrophilie* u. *Hydrophobie* der Teilchen wurden mit dem „dreifachen Lösungsm.“ W.-A.-Ä. ausgeführt. Die *Emulgierung* wurde im Dreieck: emulgierender Stoff—Emulgator—Dispersionsmittel, die *Schaumbldg.* im Dreieck: Gas—Schaum-

bildner—Lösungsm. des Schaumbildners dargestellt. (Kolloidchem. Beih. 31. 418—33¹ 1/10. 1930. Woronesch, U. S. S. R., Landwirtschaftl. Inst.) WRESCHNER.

Bernhard Neumann, *Über die Entwässerung der Kieselsäure durch Glühen*. (Vgl. C. 1930. I. 3216.) Es wurde *Kieselsäuregel* allmählich von 200° bis auf 1000° erhitzt u. festgestellt, daß dabei der Wassergeh. von 6,6% bis 0,0% u. ebenso die Adsorption des kristallin. Farbstoffs *Indanthrenbordeaux R* von 61,4% bis 0,0% abnimmt, während die Absorption von *Goldsol* mit steigender Temp. zunimmt. (Ztschr. angew. Chem. 43. 882—83. 4/10. 1930. Breslau, Techn. Hochschule.) WINKELMANN.

Katsumoto Atsuki und Hiroshi Sobue, *Die Struktur von Cellulosegel. I. Mechanismus der Gelatinierung*. Die Koagulation von *Viscoselsg.* wird durch die Grenzflächen-spannung zwischen disperser Phase u. Medium oder die Dichtedifferenz beider Phasen verursacht. Verd. *Viscoselsg.* koaguliert schneller als konz., die Dichtedifferenz ist bei ersterer größer, was auf die Imbibition des Mediums durch die disperse Phase zurückgeführt wird. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 6. 161—64. April 1930.) KRÜGER.

Katsumoto Atsuki und Hiroshi Sobue, *Die Struktur von Cellulosegel. II. Synärese von Viscose*. (I. vgl. vorst. Ref.) Unters. der Synärese von *Viscose* ergibt, daß diese gut durch die 1. Formel von LIEPATOW $K_1 = 1/\{(a - E)t\} \ln \{(a - Z)E/(E - Z)a\}$ (a = anfänglicher W.-Geh., Z u. E = in der Zeit t bzw. ∞ verlorenes W.) ausgedrückt wird. (Proceed. Imp. Acad. Tokyo 6. 165—67. April 1930.) KRÜGER.

G. S. Whitby und W. Gallay, *Der Einfluß der Temperatur auf Viscosität und Fällbarkeit von Celluloseacetat- und Kautschuksolen*. (Vgl. WHITLEY, MC NALLY u. GALLAY, C. 1929. II. 2164.) Nach Verss. über die Fällbarkeit 1%ig. *Celluloseacetat-lsgg.* in Aceton durch W. u. von *Celluloseacetat-lsgg.* verschiedener Konz. in Benzylalkohol durch tert. Butylalkohol hängt die Fällbarkeit viel mehr von der Temp. ab als die relative Viscosität. Vff. schließen, daß die Fällung durch ein Nichtquellungs-mittel keine zuverlässige Methode zum Vergleich des Solvatationsgrades der Teilchen bei verschiedenen Temp. ist, wahrscheinlich weil die relativen Attraktionskräfte eines gegebenen Lösungsm. für das Kolloid einerseits u. für das Fällungsmittel andererseits sich erheblich mit der Temp. ändern. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 23. Sect. III. 1—6. 1930. Montreal, Mc Gill Univ.) KRÜGER.

E. Angelescu und Dem. Popescu, *Beitrag zum Studium der kolloidalen Eigenschaften der Systeme Seifen-o-Kresol-Wasser*. Zusammenfassung der C. 1930. II. 3006 referierten Vers.-Ergebnisse. (Bulet. Soc. Chim. Romania 12. 58—60. Jan./April 1930. Bukarest.) OSTERTAG.

A. Janek und A. Schmidt, *Überführung der dispersen Phase aus einem Dispersionsmittel in ein anderes durch Entmischung. I. Die Erscheinung und der Einfluß der Hofmeisterschen Ionenreihe*. Durch Red. mit K-Citrat oder H_2 hergestellte Goldhydrosole wurden mit einer bestimmten Menge eines Alkohols u. mit einer kleinen Menge eines dritten Stoffes, die bei Temp.-Erhöhung vollständig in Lsg. geht, versetzt. (Eine Reihe von Verss. wurde so ausgeführt, daß die alkoh. Lsg. des dritten Stoffes in das Sol gegossen wurde.) Im zugeschmolzenen Reagensglas wurde dann die Mischung bis zur vollständigen Lsg. erwärmt u. darauf abgekühlt. Die zuerst entstehende Emulsion wird immer gröber u. man erhält schließlich eine wasser- u. eine alkoholreiche Schicht, wobei die Goldteilchen je nach der Zus. der Lsg. sich entweder in der einen oder in der anderen Schicht oder an der Grenzfläche befinden. In der Grenzfläche sind sie entweder vorübergehend als Zwischenstadium beim Übergang in eins der Dispersionsmittel u. dann mit unverändertem Dispersitätsgrad, oder aber endgültig u. dann koaguliert. Der Dispersitätsgrad der übergeführten Sole ist zuweilen sehr hoch. Auch kann durch Überführung eine beträchtliche Konzentrierung erfolgen. Die Entmischung wurde untersucht in Ggw. von Methyl-Äthyl-Propylalkohol u. Toluol, Methyl-Propyl-Butylalkohol u. Nitroblz. Die Wrkg. der Salze wurde untersucht mittels K-Citrat, -Sulfat, -Chlorid, -Nitrat, -Jodid, -Rhodanid, sowie der Alkalichloride. Die Kationenwrkg. zeigte keine Regelmäßigkeit. Mit steigender Konz. der Anionen der HOFMEISTERSchen Reihe geht dagegen nach Vff. die den Übertritt der dispersen Phase in ein anderes Dispersionsmittel ermöglichende Wrkg. in eine den Übertritt hemmende Wrkg. über, wobei eine Verschiebung der Grenzkonz. eintritt. (Kolloid-Ztschr. 52. 280—88. Sept. 1930. Riga, Dispersoidolog. Lab.) GURIAN.

W. Dorfman und D. Šcerbacéwa, *Ionenantagonismus an kolloiden Modellen. IV. Die doppelte Natur der Hofmeisterschen Anionenreihe und die Faktoren des Ionenantagonismus*. (III. vgl. C. 1930. II. 2110.) Während kataphoret. Verss. das Ladungszeichen eines S-Sols als negativ bestimmen, folgt aus dem Verh. dieses Sols gegenüber

Anionen, daß es wie ein positives Sol reagiert, woraus wiederum zu folgern ist, daß der kolloidale S in stande ist, gleichnamig geladene Ionen zu adsorbieren, was neuerdings auch von anderen Autoren angenommen wird. — Die stabilisierende Wrkg. der Anionen setzt sich aus 2 Faktoren zusammen, beide abhängig von der Adsorption der Anionen durch die gleichnamig geladenen Micellen des Sols, u. zwar 1. Verstärkung der negativen Ladung der Micellen, 2. Hydratation. — Die stabilisierende Wrkg. der Anionen auf das S-Sol nimmt, in Mischungen mit anderen Salzen, zu mit steigender Wertigkeit des Kations, wobei die HOFMEISTERSche Anionenreihe qualitativ bestehen bleibt. — Das gegenseitige Verhältnis der beiden Gruppen, aus denen die HOFMEISTERSche Reihe besteht — der Valenz- u. der hydrophilen Gruppe — variiert von Kolloid zu Kolloid. — Am Zustandekommen des Ionenantagonismus sind nicht nur die Ladungen der Ionen, sondern auch ihre hydrophilen Eigg. beteiligt; von Bedeutung ist die Beziehung zwischen der Ladung u. dem Hydratationsgrad des Kolloids. (Kolloid-Ztschr. 52. 289—93. Sept. 1930. Moskau, Lab. f. experiment. Biologie von Glavnauka.)

GURIAN.

W. Krestinskaja und O. Moltchanowa, *Über die positive und negative Gewöhnungserscheinung bei der Koagulation eines Eisenhydroxydsols.* In Fortführung der Verss. mit Arsentrisulfidols wurden die Veränderungen mehrerer Eisenhydroxydsole unter dem Einfluß von Elektrolyten untersucht. Die Sole wurden durch Hydrolyse von FeCl_3 in sd. W. hergestellt. Als Elektrolyte dienten MgSO_4 , AlCl_3 , KCl , BaCl_2 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, KOH , K_3AsO_3 . Variiert wurden die Konz. u. die Art des Zusatzes. Nach Vff. beruht sowohl die positive als auch die negative Gewöhnung der Sole in bezug auf Elektrolyte auf der chem. Wrkg. der Elektrolyte. Die Wrkg. wird entweder auf den Kern der Micelle oder auf ihren akt. Teil ausgeübt, wobei jedenfalls nur das Anion in den Bestand der Micelle eintritt. Positive Gewöhnungserscheinungen treten ein, wenn der Elektrolyt oder das Prod. der Hydrolyse mit dem Micellenkern ein gut auflösbares Salz ergibt (Verkleinerung des Micellenkerns, Vergrößerung des akt. Teils, Erhöhung der Beständigkeit treten ein bei Zusatz von AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , HCl). Negative Effekte, d. h. die Koagulation (tritt beim allmählichen Elektrolytzusatz bei geringeren Konz. ein, als im Falle eines einmaligen Zusatzes) werden beobachtet, wenn der langsam hinzugefügte Elektrolyt eine Verkleinerung des akt. Teils u. Vergrößerung des Micellenkerns hervorruft (KOH , K_3AsO_3). Bei Zusatz von KCl u. BaCl_2 werden „scheinbar“ negative Gewöhnungserscheinungen beobachtet, welche auf die bei geringen Konz. langsam vor sich gehende Koagulation zurückgeführt werden. MgSO_4 , H_3PO_4 bewirken nur schwache „scheinbar“ negative Gewöhnung. — Aus den Verss. wird geschlossen, daß die Gewöhnungserscheinungen des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sols nicht als künstlich gehemmt Altern eines Kolloids aufgefaßt werden können. — Kennt man den Bestand des Sols u. den Charakter seiner Veränderungen, so kann vorausgesagt werden, welche Elektrolyte Gewöhnungserscheinungen bewirken. Bei schnell veränderlichen Solen müssen auch die chem. Rkk. zwischen den Elektrolyten u. den Hydrolyseprod. des Sols berücksichtigt werden. — Zwischen „Ionenantagonismus“ u. Gewöhnungserscheinung besteht ein enger Zusammenhang. (Kolloid-Ztschr. 52. 294—302. Sept. 1930. Leningrad, Chem. Lab. d. Pädagog. Herzen-Inst.) GURIAN.

Fritz Dannenberg, *Über die Koagulation von Quarz- und Bolussuspensionen durch Gelatine-, Carrageensol und Elektrolyte.* Gelatine sensibilisiert die Elektrolytkoagulation des Quarzes u. des Bolus in Konz. bis 0,01 g/l. Die geringen, gleich schnell flockenden Konz. der Ionen K^+ , Ba^{++} u. Al^{+++} stehen annähernd in dem durch die SCHULZEsche Wertigkeitsregel gegebenen Verhältnis. Die Gelatine befindet sich wahrscheinlich in hydrophobem Zustand an der Grenzfläche. Wird die Gelatine in Konz. von 0,1 bis 1 g/l dem Quarz zugesetzt, so müssen die Elektrolytkonz. 0,1—1 Mol./l betragen, wenn die Quarz-Gelatineteilchen noch rascher ausgeflockt werden sollen. Die Gelatine liegt wahrscheinlich in hydrophilem Zustand an der Grenzfläche vor. Carrageensol vermag elektrolytfreien Quarz u. Bolus nicht zu koagulieren. Für die Koagulation der Systeme Quarz/Carrageen bzw. Bolus/Carrageen in W. durch Elektrolyte gilt die SCHULZEsche Regel nicht. Die Schwellenwerte der Flockungskonz. von Gelatine liegen für Quarz zwischen 0,000 01 u. 0,0001 g/l, für Bolus zwischen 0,0001 u. 0,0002 g/l. Auch die Aggregationszeiten des Bolus bei Zusatz von steigenden Mengen Gelatine in Ggw. von KCl (0,01 Mol./l) wurden bestimmt. (Kolloidchem. Beih. 31. 447—69. 1/10. 1930. Berlin, Techn. Hochschule.)

WRESCHNER.

Erich Heymann, *Echte und kolloide Löslichkeit; Einfluß der Grenzflächenspannung.* Die im Zusammenhang mit Metallnebeln oder Pyrosolen stehenden Arbeiten von

R. LORENZ, MAGNUS, EITEL, LANGE, v. HEVESY u. a. werden diskutiert. In den „Pyrosolen“ (z. B. Cd-CdCl₂) hat man es nicht mit kolloiden Lsgg. zu tun, wie ursprünglich angenommen wurde. — Es bestehen Beziehungen zwischen der Stärke der Nebelung u. dem Dampfdruck der Metalle. Je weniger chem. Beziehungen zwischen Metall u. Salz vorliegen, um so eher ist eine Symbasie zwischen dem Dampfdruck u. der Konz. des Metalls in der Salzphase zu erwarten. Auch ist für die Löslichkeit von Metallen in Salzschnmelzen die Grenzflächenspannung von Bedeutung. Die Beziehung zwischen Grenzflächenspannung u. Löslichkeit wird an einer Anzahl von Flüssigkeitspaaren geprüft, deren eine Komponente W. ist, u. deren andere von Anilin, Olivenöl, Äther, Amylalkohol, Äthylbromid, Bzl., Heptin, Hexan, Heptylalkohol, sek. Octylalkohol, CCl₄, Triäthylamin gebildet wird. Für diese Fl.-Paare sowie für Isobutylalkohol-Glycerin werden die aus der Literatur u. aus eigenen Verss. gewonnenen Werte für Grenzflächenspannung u. gegenseitige Löslichkeit bei verschiedenen Temp. zusammengestellt, wobei sich bei Temp.-Veränderungen unabhängig von der absol. Größe der echten gegenseitigen Löslichkeit eine Antibasie zwischen dieser u. der Grenzflächenspannung zeigt. — Die Theorie der Emulsionen diskutierend, kommt Vf. zu dem Schluß, daß als Emulgatoren nur Stoffe in Frage kommen, die capillarakt. sind, ohne gleichzeitig die gegenseitige Löslichkeit merklich zu erhöhen. (Kolloid-Ztschr. 52. 269—80. Sept. 1930. Frankfurt a. M., Inst. f. phys. Chem. d. Univ.) GURIAN.

S. E. Sheppard und R. C. Houck, *Die Fluidität von Flüssigkeiten. I. Die Temperaturabhängigkeit der Fluidität.* Vf. prüft die von ihm früher (C. 1930. II. 882) aufgestellte Formel $\varphi = A \cdot e^{-k/T}$ für die Fluidität an zahlreichen Substanzen u. findet für folgende, zwischen 0 u. 100 bzw. 130° untersuchte Körper eine gute Übereinstimmung: Butylalkohol, Octan, Quecksilber, 5-Methylheptanol-2, Essigsäure, Octylalkohol, Acetanhydrid, Äthylchlorid, Allylchlorid, Isoheptan, Äthylformiat, Äthylbromid, Äthylacetat, Isobutylchlorid, Hexan, Schwefelkohlenstoff, Äthylsulfid, Chlf., Propyljodid, Dimethylketon, Methylchlorid, Äthyljodid, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff u. Isobutylalkohol. — Die Konstante k in obiger Gleichung bezeichnet eine Desorientierungsarbeit u. läßt sich in Beziehung setzen zur spezif. Wärme u. dem Mol.-Gew. Die spezif. Wärme pro Vol.-Einheit ist $c_v \cdot \delta$, wo δ die D. bedeutet. Es ist dann $(c_v [M \cdot \delta]^{1/3})/K = \text{konst.}$ ($M = \text{Mol.-Gew.}$). Da c_v gewöhnlich mit der Temp. wächst, während δ entsprechend abnimmt, so ist die Gleichung ziemlich Temp.-unabhängig. Die geforderte Konstanz wird von den untersuchten unassozierten Fl. gut erfüllt. Für die Abweichungen berechnet Vf. einen Assoziationsfaktor $\alpha = (K/K')^{1/3}$. Die Kurven assoziierter Fl., wie W., Ameisensäure, Essigsäure, n-Buttersäure u. Trimethylcarbinol, zeigen Knickpunkte wie die polymorpher fester Körper, doch sind die Umwandlungspunkte weniger scharf. Die Messungen an W. stützen die Annahme von TAMMANN (C. 1927. I. 395), daß unterhalb 30° Moll. vom Typus (H₂O)₈, oberhalb 30—100° dagegen (H₂O)₃-Moll. existieren. (Journ. Rheology 1. 349—71. Juli 1930. Rochester, Unters.-Lab. d. Eastman-Kodak Co.) BRISKE.

G. W. Scott Blair, *Über die Strömung viscoser und plastischer Materialien durch ein anfangs leeres, langes, enges Glasrohr.* Vf. untersucht, ob beim Auftreten großer Abscherkräfte eine Korrektion für das BINGHAM-MURRAY-Plastometer (C. 1923. I. 789) notwendig wird. Die Verss. mit W. u. Stärkekleister ergaben, daß der Fehler, der durch Stromliniendeformation nahe am Meniskus auftritt, zu vernachlässigen ist. (Journ. Rheology 1. 424—28. Juli 1930. Ithaca, Cornell Univ., Bäckerei-Lab.) BRISKE.

Otto Hahn, *Fällung und Adsorption kleiner Substanzmengen an kristallinen Niederschlägen.* Eine Unterteilung der Vorgänge bei der Abscheidung kleiner Substanzmengen mit kristallin. Ndd. in eigentliche „Fällung“ u. in „Adsorption“ erscheint zweckmäßig. Die Adsorption ist weitgehend abhängig von den Bedingungen der Nd.-Bldg. Sie wird durch die früheren Adsorptions- u. Fällungsregeln von FAJANS u. PANETH nicht genügend erfaßt. Der neuere Adsorptionssatz des Vfs. kommt durch Berücksichtigung der Ladung des Nd. den tatsächlichen Verhältnissen näher, aber auch dieser Adsorptionssatz kann die Gesamtheit der Vorgänge nicht restlos erklären. Das, was man gemeinhin als Adsorption beobachtet, ist vielmehr die Summe von mindestens zwei Vorgängen, einer momentanen Adsorption u. einer zeitlichen Adsorption (IMRE, vgl. folgendes Ref.). Beide Vorgänge lassen sich unter gewissen Umständen leicht nebeneinander verfolgen. (Ztschr. angew. Chem. 43. 871—75. 4/10. 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie.) WINKELMANN.

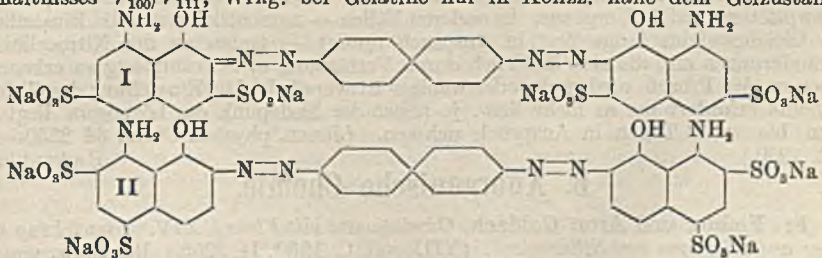
L. Imre, *Adsorption leicht- und schwerlöslicher Elektrolyte an oberflächenreichen Niederschlägen*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei den Adsorptionserscheinungen an oberflächenreichen Ndd. hat man es im allgemeinen mit 2 Vorgängen zu tun: Der primäre Vorgang (momentane Adsorption) ist eine Ionenadsorption, die von der Ladungsbetätigung der Oberfläche u. von der Wertigkeit des zu adsorbierenden Ions abhängt. Der zweite Vorgang besteht in einer Molekülbldg. u. Rücklsg. der entstandenen Moleküle an der Grenzfläche, wobei einerseits die Geschwindigkeit der Oberflächenabnahme, andererseits die Schwerlöslichkeit der betreffenden Adsorptionsverb. ausschlaggebend sind. Das Resultierende der beiden Effekte (integrale Adsorption) kann unter Umständen — selbst bei einer abnehmenden Oberfläche — einen mehrere Stunden lang zunehmenden Gang ergeben. (Ztschr. angew. Chem. 43. 875—77. 4/10. 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie.)

WINKELMANN.

J. C. Philip, *Die Umkehrbarkeit des Adsorptionsvorganges und die Dicke der Adsorptionsschicht*. Vortrag. Die bei der Sorption u. Desorption von Gasen u. Dämpfen an Adsorbentien in manchen Fällen beobachteten Hystereserscheinungen lassen sich mit dem bis jetzt vorliegenden Beobachtungsmaterial noch nicht eindeutig erklären. Unvollständige Benetzung dürfte nur in einzelnen Fällen vorliegen. Wahrscheinlicher ist oft die Erklärung mit verzögerter Einstellung des Gleichgewichts. W.-Dampf zeigt sowohl bei der Adsorption an Kieselsäuregel wie an Kohle eigenartige Verhältnisse. Für die Hysterese im Falle des Systems Fe₂O₃-Gel/Bzl. fehlt noch eine Erklärung. Auch die Frage, ob die Adsorptionsschicht stets von 1-molekularer Stärke ist, ist noch nicht entschieden, zumal auch für die Kenntnis der spezif. Oberflächen u. der Capillaren-dimensionen die Best.-Methoden noch nicht ganz zuverlässig sind. Wenn auch als n. Grenzfall die 1-molekulare Schichtdicke anzunehmen sein sollte, dann können doch besondere Umstände die Bldg. stärkerer Schichten verursachen. Die der Berechnung der Schichtdicken zugrundeliegende Annahme kontinuierlicher Adsorptionsfilme ist wahrscheinlich unrichtig. Es scheint, daß die Adsorption sich nicht mit rein physikal. Faktoren charakterisieren läßt. In der Diskussion des Vortrags werden noch einige spezielle Fragen erörtert. (Trans. Institution chem. Engineers 7. 72—79. 1929.) R. K. M.

F. G. Foote, F. C. Blake und W. G. France, *Adsorption an Krystall-Flüssigkeitsgrenzflächen*. V. *Der Einfluß adsorbierter Farbstoffs auf die Gitterkonstante kristallisierten Kalialauns*. (III. vgl. C. 1928. II. 1866.) Wachsen Krystalle von K-Alaun in Ggw. von Diamin-Himmelblau, so bilden sich keine Oktaeder-, sondern nur Würfel-flächen aus. Das Wachstumsverhältnis (100)/(111) geht bei einer Farbstoffkonz. von 0,1% von 1,61 in 0,0 über. Wie die adsorbierten Farbstoffmoleküle in das Alaungitter eingebaut sind, ist nicht bekannt; um festzustellen, ob dabei eine Veränderung des Ionengitters eintritt, wurden die Gitterkonstanten von gefärbtem u. ungefärbtem Alaun gemessen. Für den ungefärbten Alaun ergab sich als Konstante 12,082 mit einem größten mittleren Fehler von 0,52%, für den gefärbten 12,078 mit einem größten mittleren Fehler von 0,66%. Die Gitterkonstante erleidet also bei dem Adsorptionsvorgang keine merkbare Veränderung u. es ist daher anzunehmen, daß der Farbstoff nur interstitiell aufgenommen wird, aber weder selbständige Gitterebenen bildet, noch Ionen des ursprünglichen Gitters ersetzt. (Journ. physical Chem. 34. 2236—40. Okt. 1930. The Ohio State Univ., Physical and Chemical Lab., Columbus, Ohio.) HART.

Wesley G. France, *Krystalstruktur und Adsorption aus Lösung*. (Teilweise ident. mit der vorst. referierten Arbeit.) Verss. mit wachsenden K-Alaunkrystallen in Lsgg. von Methylviolett, Bismarckbraun, Diaminhimmelblau, Methylenblau, Chinolingelb, Naphtholgelb, Ponceaurot, Pikrinsäure u. Gelatine ergaben nur bei Bismarckbraun u. Diaminhimmelblau Anfärbung u. Veränderung des Wachstumsverhältnisses V_{100}/V_{111} ; Wrkg. bei Gelatine nur in Konz. nahe dem Gelzustande.



Diaminhimmelblau bringt schon in 0,01%ig. Lsg. das Wachstum der Flächen (100) zum Stillstand, ohne die Flächen (111) zu beeinflussen. Bei höheren Farbstoffkonz. c flachen die V_{100}/V_{111} -c-Kurven ab, wahrscheinlich nicht wegen Bldg. einer monomolekularen Adsorptionsschicht, sondern einer „gesätt. Oberfläche“. Wachstumsverhältnis u. Krystallhabitus von NH_4 -Alaun wurde von 21 in der Alaunlg. 1. Stoffen nur von Diaminhimmelblau, Oxaminblau u. Anthrachinongrün verändert; Krystallviolett färbt die Krystalle durch ohne Einfluß auf das Wachstumsverhältnis. Keine meßbare Änderung von pH der NH_4 -Alaunlgg. durch Anthrachinongrün, Oxaminblau, Diaminhimmelblau, Krystallviolett, Bismarckbraun, Asparagin, Phenylaminoessigsäure, Gelatine u. Formalin. Keine meßbare Adsorption, wenn der Krystall nicht tatsächlich in Ggw. des Farbstoffes wächst (Unters. an K- u. NH_4 -Alaunkrystallen im Gleichgewicht mit einer farbstoffhaltigen gesätt. Alaunlg.). Chem. ähnliche Stoffe ergeben bei derselben krystallinen Substanz nicht quantitativ dieselbe Wrkg.; von den isomeren Farbstoffen (I) u. (II) wird z. B. (I) von NH_4 -Alaun nur in sehr hohen Konz. meßbar, (II) bei niedrigen Konz. leicht adsorbiert. Von 20 Farbstoffen wurden durch $Pb(NO_3)_2$ -Krystalle nur Methylenblau u. Bismarckbraun adsorbiert; $V_{100}/V_{111} = 0$ bei 0,00125 g Methylenblau in 100 ccm Lsg. — Die Adsorption durch wachsende Krystalle hängt 1. von den Residualvalenzkraftfeldern der Krystalloberflächen, 2. von der interior. Entfernung in den Flächen, 3. von der Ggw. u. Verteilung polarer Gruppen im adsorbierten Stoff ab, nicht vom Kolloidzustand des Farbstoffes. Adsorption an den Flächen mit den stärkeren elektr. Kraftfeldern. (Colloid Symposium Monograph 7. 59—87. 1930. Columbus [Ohio], Ohio State Univ.) KRÜGER.

W. J. Jenkins und H. B. Bennett, Sorptionsversuche mit Nitrocellulose. I. Sorption von Dämpfen an Nitrocellulose. Vff. haben von 2 Thermostaten, deren Gefäße miteinander in Verb. standen, den einen mit Nitrocelluloseproben, den anderen mit reinem Aceton (99,95%) beschickt u. die Einstellung des Sorptionsgleichgewichts beobachtet. (Den Ausdruck Sorption verwenden Vff., weil hier sowohl Absorption als Adsorption vorliegen dürfte.) Es zeigte sich, daß die Menge des sorbierten Acetons von der Höhe der Temp. fast unabhängig ist u. daß für die Sorption nur die Temp.-Differenz zwischen Nitrocellulose u. Aceton maßgebend ist; z. B. beträgt die Sorption bei einer Temp. der Nitrocellulose (T_A) von 60° , des Acetons (T_L) von 58° ebenso 90% wie bei $T_A = 32$, $T_L = 30^\circ$. — Bei $T_A - T_L = 50^\circ$ sinkt die Sorption auf 10%. — Wurde Nitrocellulose mit Aceton überschwemmt u. dann in die Apparatur gebracht, so gab sie Aceton ab, bis der der jeweiligen Temp.-Differenz entsprechende Sorptionsgrad erreicht war („Desorption“); es scheint also ein echtes Gleichgewicht vorzuliegen. Die Größe der Sorption bei verschiedenen Nitrocellulosen hängt von dem N-Geh. ab; sie erreicht bei etwa 12% N ein Maximum u. nimmt mit steigendem N-Geh. ziemlich rasch ab. Proben verschiedener Herkunft, deren übrige Daten voneinander abweichen, ergeben bei gleichem N-Geh. innerhalb der Fehlergrenze gleiche Größe der Sorption. Apparative Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden. (Journ. physical Chem. 34. 2318—29. Okt. 1930. Ardeer, Nobel Res. Lab.) HARTNER.

L. Rubenstein, Sorptionsversuche mit Nitrocellulose. II. Sorption von Dämpfen an Nitrocellulose. Im Anschluß an die Arbeit von JENKINS u. BENNETT (vgl. vorst. Ref.) hat Vf. Unters. über die Sorption verschiedener Lösungsm. an Nitrocellulosen von verschiedenem N-Geh. angestellt. Bei $T_A - T_L = 30-20^\circ$ erreicht die Sorption von Aceton, Methylacetat, Äthylacetat u. Methyläthylketon mit steigendem N-Geh. der Nitrocellulose ein Maximum u. nimmt bei höheren N-Gehh. wieder ab. Bei Methylalkohol dagegen ($T_A/T_L = 40/20^\circ$) nimmt die Sorption mit steigendem N-Geh. kontinuierlich ab. — Nur bei Aceton ist das Sorptionsgleichgewicht einigermaßen unabhängig von der Richtung, in der es erreicht wird. In diesem Fall sind also Sorption u. Desorption reversible Vorgänge. In anderen Fällen — namentlich wenn die Einstellung des Gleichgewichts lange Zeit in Anspruch nimmt — treten an der Nitrocellulose Veränderungen ein, die sich äußerlich durch Verfärbung u. Schrumpfung zu erkennen geben, u. der Prozeß wird mehr oder weniger irreversibel. Die Einstellung des Gleichgewichts erfordert um so mehr Zeit, je höher der Siedepunkt des Lösungsm. liegt u. kann bis zu 14 Tagen in Anspruch nehmen. (Journ. physical Chem. 34 2330—42. Okt. 1930.) HARTNER.

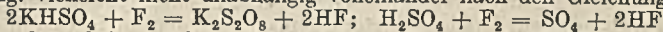
B. Anorganische Chemie.

Fr. Fichter und Aron Goldach, Oxydationen mit Fluor. XIV. Einwirkung von Fluor auf Lösungen von Silbersalzen. (XIII. vgl. C. 1930. II. 3255.) Bei Einw. von F_2

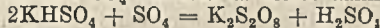
auf $AgNO_3$, Ag_2SO_4 , $AgClO_4$ u. AgF bilden sich schwache krystalline Ndd., die stets wie die elektrolyt. erzeugten (vgl. TANATAR, Ztschr. angew. Chem. 28 [1901]. 331) aus Verb. von *Ag-Peroxyd mit dem betreffenden Ag-Salz* bestehen. Die Prodd. sind in k. verd. Säuren unl., l. in der Wärme unter O_2 -Entw. H_2O_2 reduziert zu Ag , NH_3 reduziert u. löst. Die besten Ausbeuten ergibt $AgNO_3$ in konz. Lsg. u. die Peroxyverb. hat die Zus. $Ag_7O_{11}N$; das Prod. hat also die gleiche Zus., wie das durch elektrochem. Oxydation erhaltene. (Helv. chim. Acta 13. 99—102. 1930.)

SCHÖNFELD.

Fr. Fichter und Aron Goldach, Oxydationen mit Fluor. XV. *Die Rolle des labilen Peroxyds aus Schwefelsäure bei der Darstellung von Persulfat mittels Fluor.* (XIV. vgl. vorst. Ref.) Best. der Ausbeute an $K_2S_2O_8$ u. SO_4 bei der Oxydation von gesätt. $KHSO_4$ -Lsgg. mit F_2 bei verschiedenen Zeiten u. Temp. ergibt, daß die SO_4 -Bldg. hauptsächlich bei tiefen Temp. nachweisbar ist u. bei höherer Temp. u. längerer Vers.-Dauer immer mehr zurücktritt. Bei 30 Min. langer Einw. nimmt SO_4 mit steigender Temp. (0—55°) dauernd ab, $K_2S_2O_8$ u. Gesamtausbeute an akt. O gehen bei 40° durch ein Maximum. Die $K_2S_2O_8$ -Ausbeute wächst bei Zimmertemp. mit der Vers.-Dauer, während sie bei 35° zwar an sich günstiger ist, aber mit der Zeit abfällt. Im günstigsten Falle betrug die $K_2S_2O_8$ -Ausbeute fast $\frac{2}{5}$ des eingeleiteten F_2 u. da die F_2 -Ausbeute, auf die Strommenge am Fluorapp. bezogen, sich bei einer Stromstärke von 2—3 Amp. auf ca. 60% belief (ermittelt durch Einw. des ausströmenden Gases auf alkal. KJ-Lsgg. mit 150—200 g/l KJ u. 50 g/l KOH), war die $K_2S_2O_8$ -Ausbeute, auf diese Strommenge bezogen, optimal ca. 24%. Vff. schließen, daß die $K_2S_2O_8$ -u. SO_4 -Bldg. vielleicht nicht unabhängig voneinander nach den Gleichungen:



verläuft, sondern daß zunächst SO_4 entsteht u. dieses dann $KHSO_4$ nach:



oxydiert. Messungen der Oxydationspotentiale einer mit ca. 3-n. H_2SO_4 angesäuerten $K_2S_2O_8$ -Lsg., einer nach VALLANCE hergestellten Lsg. von *Sulfomonopersäure* u. einer unter Eis-NaCl-Kühlung frisch fluorierten ca. 3-n. H_2SO_4 -Lsg. mit gleichem Geh. an akt. O u. ähnlicher Konz. an freier H_2SO_4 lassen die Erzeugung von $K_2S_2O_8$ aus $KHSO_4$ durch SO_4 als möglich erscheinen. (Helv. chim. Acta 13. 378—85. 2/5. 1930. Basel, Anstalt f. anorgan. Chem.)

KRÜGER.

Fr. Fichter und Aron Goldach, Oxydationen mit Fluor. XVI. *Einwirkung von Fluor auf Lösungen der Salze von Zinn und Eisen; Darstellung von Kobalt (III)-perchloratlösungen elektrochemisch und mit Fluor.* (XV. vgl. vorst. Ref.) Bei kurzer Fluorierung von *Sn (II)-Sulfatlsgg.* bei Zimmertemp. ist die F_2 -Ausnützung quantitativ; später entsprechend der Abnahme der Sn^{++} -Konz. Sinken der Oxydationsausbeute. Belege für das sehr wahrscheinliche Vorliegen von Stannifluorwasserstoffsäure wurden nicht gefunden; Zusatz von KF führt nicht zur Abscheidung von $K_2[SnF_6]$. Rkk. von SO_4 erst nach völliger Oxydation des Sn^{++} ; H_2O_2 fehlt. — Bei ca. 1-n. $FeSO_4$ -Lsg. erreicht bei Zimmertemp. die F_2 -Ausnützung nicht 50% (bezogen auf F_2); bei 100° Ausnützung ca. 80%. An einer 0,5-n. $K_3Fe(CN)_6$ -Lsg. bei Zimmertemp. steigert Erhöhung der Rührgeschwindigkeit die Ausnützung bis 82%. Bei Verwendung von $FeF_2 + NaF$ fast 100%ig. Ausnützung des F_2 erreichbar, während die Ausbeute an Fe^{+++} , bezogen auf die vorhandene Fe^{++} -Ionen, fast 30% beträgt. Durch Steigerung der $FeSO_4$ -Konz. auf 1,47-n. u. Anwendung eines großen Überschusses der Lsg. kann die F_2 -Ausnützung auf 71% erhöht werden, wobei aber nur 2,5% des $FeSO_4$ angegriffen werden. — Lsgg. von $Co(ClO_4)_2 \cdot 5 H_2O$ mit Zusatz von $HClO_4$ konnten bei -10° elektrochem. zu $Co(ClO_4)_3$ oxydiert werden, das sich jedoch wegen seiner leichten Löslichkeit u. Unbeständigkeit nicht isolieren ließ; schon nach kurzer Elektrolyse Farbumschlag von Rot in Blau, u. der Anolyt macht nun aus HCl Cl_2 , aus KJ J frei. Auch bei der Fluorierung von $Co(ClO_4)_2$ -Lsgg. (0°) Bldg. von $Co(ClO_4)_3$. Die Ausbeute ist im Vergleich mit der elektrochem. Methode gering; sie wächst mit der Zeit erst an u. geht dann wieder zurück. F_2 ist durch sein Potential, von +2,8 Volt zwar zur Rk. $2 Co^{++} + F_2 = 2 Co^{+++} + 2 F^-$ befähigt, aber daneben vollzient sich, vermutlich über die Zwischenprod. Perchlorsäureperoxyd Cl_2O_8 u. Perchlorsäure $HClO_5$, Bldg. von H_2O_2 , u. der Erfolg der Oxydation des Co^{++} -Salzes wird zu einem erheblichen Teile wieder vernichtet nach: $2 Co^{+++} + H_2O_2 = 2 Co^{++} + 2 H^+ + O_2$. (Helv. chim. Acta 13. 713—19. 1/7. 1930. Basel, Anstalt f. anorgan. Chem.)

KRÜGER.

Fr. Fichter und Aron Goldach, Oxydationen mit Fluor. XVII. *Darstellung von Pertitansäure, Pervanadinsäure und Permolylbdänsäure; Reduktion von Persäuren durch*

Ozon. (XVI. vgl. vorst. Ref.) Bei der Fluorierung einer Lsg. von *Ammoniummolybdat* in wss. HF tritt schon nach 1 Min. unter Anstieg der Temp. Gelbfärbung infolge Bldg. von *Permolybdänsäure* ein. Die Ausnutzung des F_2 (maximaler Oxydationseffekt bezogen auf F_2 37,4%, bezogen auf Mo 14%) hängt wenig von der Konz. ab, wird durch Temp.-Erhöhung begünstigt u. ist nur bei kurzer Einw.-Dauer gut, indem das Rk.-Prod. nach Erreichung einer gewissen Konz. wieder zers. wird. — Der Verlauf der Bldg. von *Pertitansäure* durch Fluorierung einer Lsg. von TiO_2 in F_2 unterscheidet sich von den Verss. mit Mo hauptsächlich in einer Verschiebung sämtlicher Ausbeuten nach unten. — Noch schlechtere Ergebnisse bzgl. der Bldg. von *Pervanadinsäure* durch Fluorierung einer Lsg. von *Ammoniummetavanadat* in wss. H_2SO_4 . *Permolybdänsäure*, *Pertitansäure* u. *Pervanadinsäure* werden durch O_3 zerstört, letztere besonders leicht. Die Tatsache, daß die fortgesetzte Fluorierung der *Ammoniummolybdat*-, TiO_2 - u. *Ammoniummetavanadat*lsgg. den zuerst erzielten Oxydationseffekt wieder abschwächt, beruht daher auf der in den sauren Lsgg. allmählich erfolgenden Bldg. von O_3 . Auch *Na-Perborat* wird durch O_3 zers., was die von FICHTER u. BLADERGROEN (C. 1927. II. 1804) beobachtete Abnahme des Perboratgeh. bei längerer Fluorierung einer Mischung von Metaborat u. Carbonat erklären kann. (Helv. chim. Acta 13. 1200—1207. 1/10. 1930. Basel, Anst. f. anorgan. Chem.) KRÜGER.

W. Conrad Fernelius und Warren C. Johnson, *Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel und das Ammonosystem der Verbindungen.* VI. *Organische Ammonoverbindungen.* Teil II. *Die Stickstoffanaloga der Aldehyde, Ketone, Carboxylsäuren und Kohlensäuren.* *Ammonokohlensäure.* (VI. bzw. I. vgl. C. 1930. II. 1650.) Den Aldiminen u. Ketiminen entsprechen in dem Ammonosystem der Vff. die Ammonoaldehyde u. Ammonoketone. Dies sind Verb., die ein Kohlenstoffatom doppelgebunden an Stickstoff enthalten. Die Polymerisationstendenz der Aldehyde findet sich bei den Ammonoaldehyden wieder z. B. in der Bldg. des Hexamethylentetramins. Auch die Neigung zur Bldg. von Additionsverb., Oximen, Phenylhydrazonen u. GRIGNARD-Verb. sowie die Fähigkeit zur CANNIZZARROschen Rk. u. Benzoinkondensation findet sich bei diesen Ammonoverbb. wieder. — Während man durch Oxydation der Aldehyde zu den Carboxylsäuren (Carbonsäuren) (I) gelangt, erhält man aus den Ammonoaldehyden entsprechend die Carbazylsäuren (II). Die letzteren bilden auch Salze z. B. mit Kaliumamid das Kaliumammonoacetat.



Sogar der schaubildende Seifencharakter des Kaliumsalzes der Palmitinsäure kehrt in der entsprechenden Ammonoverb. wieder. — Auch die Blausäure gehört in die Ammonoaldehydklasse. Die Auswertungsmöglichkeit dieser Beziehung für die Aufklärung der Konst. der Blausäure ist von FRANKLIN näher beschrieben worden (C. 1923. II. 1006). — Während die Kohlensäure alle 4 Valenzen des Kohlenstoffs an Sauerstoff gebunden enthält, hat man in den entsprechenden Ammonokohlensäuren Verb., die alle 4 C-Valenzen an Stickstoff gebunden enthalten. Hierher gehören: Guanidin, Dicyandiamid, Melamin, Mellon u. Tricyanmelamin. Die von diesen Verb. dargestellten Salze leiten den elektr. Strom, u. zwar in ammoniakal. Lsg. stärker als in wss. Die Ammonokohlensäuren bilden Ester — neutrale u. saure —, die durch Ammoniak ammonolysiert (verseift) werden können. Das dem Kohlendioxyd (Kohlensäureanhydrid) analoge Kohlensäure-an-ammonid $(C_3N_4)_x$ erhält man hochpolymer durch Erhitzen von Quecksilberrhodanid. — An diesen u. vielen andern Beispielen zeigen Vff. die Analogie der Ammonoverbb. zu den entsprechenden Sauerstoffverb. (Journ. chem. Education 7. 1602—16. Juli 1930. Kolumbus Univ., Ohio u. Chicago Univ., Illinois.) BRISKE.

T. R. Briggs, *Die Polyjodide des Caesiums.* II. *Jod und Caesiumjodid.* (I. vgl. C. 19^o. II. 2881.) Die Unters. des therm. Diagramms des Systems CsJ-J im Gebiet von 60° bis zum Kp. der gesätt. Lsg. von CsJ in J (ca. 303°) ergab: 1. Es gibt 4 feste Phasen, nämlich J, CsJ_4 , CsJ_5 u. CsJ. Das CsJ_5 von WELLS u. WHEELER (Amer. Journ. Science [SILLIMAN] 44 [1893]. 43) existiert nicht. — 2. Die Polyjodide sind nicht bis zu ihren FF. stabil; bei 211° geht CsJ_3 in CsJ über, bei 136° CsJ_4 in CsJ_5 ; doch ist letztere Temp. infolge von Unterkühlungserscheinungen nicht ganz sicher bestimmbar. — 3. Das Eutektikum der Mischung von J u. CsJ_4 liegt bei $71,5 \pm 1^\circ$. Da dies nahezu der von WELLS u. WHEELER für CsJ_5 angegebene F. ist, ist anzunehmen, daß diese ein Gemisch von CsJ_4 u. J in Händen gehabt haben. (Journ. physical. Chem. 34. 2260—66. Okt. 1930. Cornell-Univ.) HARTNER.

Martin Kilpatrick jr. und J. Henry Rushton, *Die Auflösungsgeschwindigkeit von Magnesium in Säuren*. Vff. haben sich die Frage vorgelegt, ob schwache Säuren in wss. Lsg. nur durch das H_3O^+ -Ion oder auch als molekulare Säuren reagieren u. deshalb die Geschwindigkeit der Auflösung von Mg in verschiedenen starken u. schwachen Säuren durch Messung des in der Minute entwickelten H_2 untersucht. Das Mg war als Zylinder von bekannter Oberfläche an einem Rührer (600 Touren pro Min.) angebracht; die Temp. betrug $25 \pm 0,01^\circ$. In 0,01-molarer HCl (die prakt. 0,01-molar an H_3O^+ ist) wurden pro Min. 0,5 ccm H_2 entwickelt. Eine Pufferlsg. von 1,7-mol. HCOOH u. 0,1-mol. $NaHCO_3$ /Liter ($[H_3O^+] = \sim 0,005$ -molar) entwickelte überraschenderweise über 100 ccm H_2 pro Min. — Vers. mit geringeren Konz. an HCOOH u. anderen schwachen Säuren in Ggw. ihrer Neutralsalze ergaben, daß die Rk.-Geschwindigkeit nur von der vorhandenen Säuremenge abhing. Bei starken Säuren (HCl, $HClO_4$) war die Rk.-Geschwindigkeit der $[H_3O^+]$ proportional; in einer Pufferlsg. von HCOOH u. $NaHCO_3$ überwog die Rk. des Mg mit der molekularen HCOOH; auch bei einer Variation der $[H_3O^+]$ um den 4-fachen Betrag blieb die Auflösungsgeschwindigkeit der Konz. an HCOOH sehr nahe proportional. Dasselbe ergab sich für Glykolsäure-Glykolat- u. Essigsäure-Acetat-Lsgg. — Wurde die Rk. zu Ende geführt, so entsprach innerhalb der Vers.-Fehler die insgesamt entwickelte Menge H_2 der Menge der anfänglich vorhandenen Säure. Die Rkk. folgen der Gleichung für monomolekulare Rkk.; die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich zu $K = (2,3 V/S t) \log c_0/c_1$, worin V das Vol. der Lsg. in ccm, S die Oberfläche des Mg in qcm, t die Zeit in Min. u. c_0 u. c_1 die Säurekonz. zu Anfang des Vers. u. zur Zeit t bedeutet. — Vff. erhalten für K : $H_3O^+ = 1,20$; HCOOH = 0,460; $CH_3COOH = 0,324$; Glykolsäure = 0,375 u. Chloressigsäure 0,390. — Trägt man die log dieser Geschwindigkeitskonstanten gegen die log der zugehörigen Dissoziationskonstanten graph. auf, so ergibt sich eine leidliche Proportionalität zwischen beiden Größen. (Journ. physical Chem. 34. 2180—86. Okt. 1930. Lab. of Physical Chemistry of the Univ. of Pennsylvania.)

HARTNER.

Paul Pfeiffer, Theodor Fleitmann und Rudolf Hansen, *Die Stellung von Beryllium und Magnesium im periodischen System der Elemente*. Die Streitfrage, ob im period. System die Elemente Be u. Mg zur Familie von Zn, Cd, Hg oder zu derjenigen von Ca, Sr, Ba zu rechnen sind, suchen Vff. vom komplexchem. Standpunkt aus zu entscheiden. Deshalb stellten Vff. die wasserhaltigen u. ammoniakal. Metallsalze arom. Sulfonsäuren dar u. konnten beobachten, daß sich Be- u. Mg-Salze stets den Cd-, Zn-, Hg-Salzen, nicht aber denjenigen von Ca, Sr, Ba anschließen. Es werden dargestellt Metallsalzhydrate u. Ammoniakate der α - u. β -Naphthalinsulfonsäure, der Benzolsulfonsäure u. der *p*-Toluolsulfonsäure. Wasserfreie Ca- u. Sr-Salze der α -Naphthalinsulfonsäure addieren überhaupt kein NH_3 , hingegen gehen die wasserfreien Be-, Mg-, Zn- u. Cd-Salze beim Überleiten von trockenem NH_3 in die Ammoniakate über. β -Naphthalinsulfonate von Ca u. Sr addieren kein NH_3 . Bei den Ammoniakaten der α - u. β -Naphthalinsulfonsäure entsprechen sich koordinativ Be u. Zn (Zähligkeit 4) einerseits u. Mg u. Cd (Zähligkeit 6) andererseits. Während bisher nur koordinativ 4-wertiges Be bekannt war, stellten Vff. neben 4-zähligen auch 6-zählige Be-Sulfonate dar. Außer von Be, Mg, Zn u. Cd geben noch die Sulfonate von Cu, Ni, Co, Fe u. Mn Hexaquaosalze. Daß Be trotz seines kleinen Atomvol. in den Sulfonaten 6-zählig auftreten kann, führen Vff. auf die Weiträumigkeit der Sulfonsäurereste zurück u. geben als Analogon die abnorm hohe Zähligkeit 6 des Zentralatoms B in der Borwolframat- $[BO(WO_3)_2]H_9$ an. Durch eine Reihe anderer aus der Literatur bekannter Tatsachen können Vff. gleichfalls ihre Annahme stützen, daß sich Be u. Mg in bezug auf die Größe der Koordinationszahlen u. der Restaffinitäten in ganz überwiegendem Maß dem Zn u. Cd anschließen.

Im einzelnen wurden dargestellt: Calcium- α -naphthalinsulfonat $Ca(O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7\alpha)$, $\frac{1}{2}H_2O$, Calcium- β -naphthalinsulfonat $Ca(O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7\beta)_2$, H_2O , Calciumbenzolsulfonat $Ca(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5)_2$, H_2O , Calcium-*p*-toluolsulfonat $Ca(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$, $4H_2O$, Strontium- α -naphthalinsulfonat $Sr(O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7\alpha)_2$, H_2O , Strontium- β -naphthalinsulfonat $(Sr \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7\beta)_2$, H_2O , Strontium-*p*-toluolsulfonat $Sr(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$, H_2O , Bariumbenzolsulfonat $Ba(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5)_2$, H_2O , Hexaquaomangan- β -naphthalinsulfonat, $[Mn(OH_2)_6][CO \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7\beta)_2$, Hexaquoereisen-2- β -naphthalinsulfonat, $[Fe(OH_2)_6](O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7\beta)_2$, Hexaquokobalt- α -naphthalinsulfonat, $[Co(OH_2)_6](O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7\alpha)_2$, Hexaquokobalt- β -naphthalinsulfonat, $[Co(OH_2)_6](O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7\beta)_2$, Tetraquoberyllium- α -naphthalinsulfonat, $[Be(OH_2)_4](O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7\alpha)_2$, Tetramminberyllium- α -naphthalinsulfonat, $[Be(NH_3)_4](O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7\alpha)_2$, Hexaquoberyllium- β -naphthalinsulfonat, $[Be(OH_2)_6](O \cdot$

$\text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \beta$), Tetramminberyllium- β -naphthalinsulfonat, $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \beta)_2$, Hexaquoberylliumbenzolsulfonat, $[\text{Be}(\text{OH}_2)_6](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, Tetramminberylliumbenzolsulfonat, $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, Hexaquoberylliumtoluolsulfonat, $[\text{Be}(\text{OH}_2)_6](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$, Tetramminberyllium-*p*-toluolsulfonat, $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$, Hexaquamagnesium- α -naphthalinsulfonat, $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \alpha)_2$, Hexaminmagnesium- α -naphthalinsulfonat, $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \alpha)_2$, Hexaquamagnesium- β -naphthalinsulfonat, $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \beta)_2$, Hexaminmagnesium- β -naphthalinsulfonat, $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \beta)_2$, Hexaquamagnesiumbenzolsulfonat, $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, Hexaminmagnesiumbenzolsulfonat, $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, Hexaquamagnesium-*p*-toluolsulfonat, $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$, Hexaminmagnesium-*p*-toluolsulfonat, $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$. (Journ. prakt. Chem. [2] 128. 47—62. Okt. 1930. Bonn, Chem. Inst. d. Univ.)

BONDI.

Denis W. Pearce und J. Allen Harris, Vergleich der Methoden zur Extraktion der seltenen Erden aus Gadolinit. Vergleich verschiedener nasser Extraktionsmethoden u. Schmelzmethoden bei einem Gadolinit von HITTERO mit 54,05% $\text{Me}_2\text{O}_3(\text{Y}_2\text{O}_3)$ ergibt:

Extraktionsmittel	Ausbeute % Y_2O_3	Schmelze	Ausbeute % Y_2O_3
HCl	50,01	Borax + Na_2CO_3	53,26
$\text{H} \cdot \text{O}_3$	50,02	KOH	51,79
Königswasser	49,92	KHSO_4	50,91
Gesätt. NaOH	49,60	Na_2O_3	49,10
H_2SO_4	49,09	Na_2CO_3	30,53

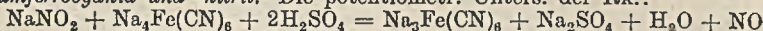
Von den Schmelzen ist Borax + Na_2CO_3 nicht nur wegen der hohen Ausbeute, sondern auch wegen ihrer Billigkeit u. der leichten Behandlung der erhaltenen Schmelze zu empfehlen. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 23. Sect. III. 61—66. 1930. Vancouver, Univ. of Brit. Columbia.)

KRÜGER.

H. zur Strassen, Das Gleichgewicht zwischen Eisen, Nickel und ihren Silicaten im Schmelzfluß. Ausgehend von metall. Ni u. Fe, NiO, FeO u. Quarzsand untersucht der Vf. das Gleichgewicht der Rk. $\text{Fe} + \text{NiSiO}_3 \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{FeSiO}_3$ u. zwar von beiden Seiten ausgehend. Er schmilzt unter N_2 -Atmosphäre in Pytagorastiegeln, die zwar angegriffen werden, aber in Ermangelung eines besseren Tiegelmateriale angewandt werden müssen, die feinst gemischten Ausgangsmaterialien im Kohlerohrkurzschlußofen zusammen u. läßt abkühlen — Abschrecken ist bei der Vers.-Anordnung nicht möglich; hierauf bestimmt er im Regulus den Fe-Geh., u. in der Schlacke den Ni-Geh., letztere Größe wird meist rechner. gefunden. Die gefundenen Ergebnisse drückt er in der Konstanten des idealen Massenwirkungsgesetzes aus. Er findet: Die Einstellung des Gleichgewichtes läßt sich ohne mechan. Beförderung durch Rühren oder Schütteln erreichen; das Gleichgewicht befolgt das ideale Massenwirkungsgesetz. Da es ein schon extrem verschobenes Gleichgewicht ist (Verdünnungsmittel ist SiO_2), ist es weitgehend unabhängig von der Zus. der Silicatphase; deshalb bleibt auch die Verunreinigung durch Einschmelzen von Tiegelmateriale ohne Einfluß. Die Motasilicate FeSiO_3 u. NiSiO_3 existieren im Schmelzfluß nicht. Aus den Vers. mit kieselsäurefreien Schlacken wird ein Schluß auf die Lage des unverschobenen Gleichgewichtes der Rk. $\text{Fe} + \text{NiO} \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{FeO}$ gezogen; es liegt bei einer niedrigeren Konstanten als das Silicatsystem, doch sind die Vers.-Schwierigkeiten hier so groß, daß nur eine Vermutung geäußert werden kann. — Die aus der Temp.-Abhängigkeit des Gleichgewichtes berechnete Wärmetönung stimmt mit der aus der Bldg.-Wärme der Oxyde berechenbaren überein. Der Einfluß von Zusätzen zur Metallphase wird im Zusammenhang mit Unterss. von JANDER u. ROTHSCHILD diskutiert. Eine wesentliche Löslichkeit von Metall in der Schlacke (Pyrosolbildg.) ist nicht festzustellen. — Aus den erhaltenen Resultaten werden Schlüsse auf das „meteor. Gleichgewicht“ (Meteoreisen mit Silicateinschlüssen) u. das „geochem. Gleichgewicht“ (Metallkern u. Silicatmantel der Erde) gezogen. Die gegenüber dem experimentell untersuchten System abweichende Lage des letzteren — in Steinmeteoriten ist kein Ni enthalten, während die ird. Olivine Ni-haltig sind — wird durch Temp.-Einfluß erklärt; die hypothet. geochem. Gleichgewichtstemp. wird diskutiert. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 191. 209—45. 2/8. 1930. Frankfurt a. M., Inst. f. physikal. Chemie d. Univ.)

FABER.

Jesús Vázquez Romón, *Potentiometrische Untersuchung der Reaktion zwischen Natriumferrocyanid und -nitrit*. Die potentiometr. Unters. der Rk.:



ergibt einen wohldefinierten Potentialsprung, sodaß sich die Rk. zur Best. beider Salze anwenden läßt. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 28. 1045—49. 15/10. 1930. Oviedo, Univ., Lab. f. anorgan. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

W. Manchot und **G. Lehmann**, *Über einwertiges Platin*. $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ in 1%ig. Lsg. mit Na-Amalgam versetzt, ergibt nach lebhafter H_2 -Entw. eine Lsg. mit stark reduzierendem Eigg. Bei Zugabe von HCl zu dieser Lsg. entwickelt sich sofort H_2 , angesäuerte J-Lsg. wird entfärbt. Alle diese Eigg. zeigt K_2PtCy_4 -Lsg. nicht. Beim Stehen ist die Lsg. ziemlich beständig, an der Luft nimmt sie allmählich O_2 auf bis zum Verlust des Red.-Vermögens, beim Schütteln bildet sich H_2O_2 . Mit der Berlinerblauprobe läßt sich freies Cyanid nachweisen. Die Lsg. ist klar u. farblos, Filtration durch Membranfilter vermindert ihre Red.-Eigg. nicht, sie sind also nicht katalyt. wirkendem, kolloidem Pt zuzuschreiben. — Die Red. von K_2PtCy_4 läßt sich auch durch K-Amalgam, Ca-Späne, Al-Grieß, ferner elektrolyt. erreichen; die besten Red.-Mittel sind Na- u. K-Amalgam. — *Reduktionsvermögen* der red. Lsg. Beim Kochen im CO_2 -Strom u. im Vakuum wird sehr langsam H_2 entwickelt (in 4 Stdn. 0,83 Äquiv. pro Atom Pt). Bei der viel rascheren Zers. mit Säuren war die H_2 -Menge abhängig von $[\text{H}^+]$ u. betrug weit mehr als 1 Äquiv./Pt-Atom. Zugabe von KCN zur red. Fl. beschleunigt die sonst langsame Entw. von H_2 , es wird ebenfalls mehr als 1 Äquiv. frei. Diesen Mehrbetrag an entwickeltem H_2 erklären Vff. für den Fall der sauren Zers. durch die Neigung des Pt hochwertige Verbindungsstufen zu bilden. Es tritt teilweise direkte Oxydation über die 2-wertige Stufe hinaus ein, das entstandene Pt^{III} disproportioniert sich zu Pt^{II} u. Pt^{IV} . Ferner ist auch die Disproportionierung von Pt^{I} zu Pt-Metall u. höherwertigem Pt möglich, Pt wird von der Säure gel. — Das H_2 -Plus beim Kochen mit KCN ist durch Auflösung von entstehendem Pt durch KCN zu erklären. — *Das Potential* der red. Lsg. (0,032-molar) gegen platinisiertes Pt ergab sich in einem Vers. zu $-0,726$ V., in einem andern zu $-0,783$ V., während eine Mischung gleicher Art ohne vorhergehende Red. (K-Pt^{IV} -Salz, NaOH , KCN) nach $\frac{1}{2}$ Stde. den Wert $-0,601$ V zeigte. Dieser Wert näherte sich bei längerer Fortsetzung des Vers. dem Wert der red. Fl. Es entsteht wahrscheinlich Pt^{I} durch Lsg. des Pt-Mohrs in KCN oder durch hydrierende Wrkg. — Vers., die Pt^{I} -Verb. zu isolieren, waren erfolglos, doch kommt das Auftreten anderer red. Substanzen nicht in Frage. — Einwertiges Pt könnte an den katalyt. Wrkkg. des Elementes beteiligt sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2775—82. 12/11. 1930. München, Anorgan. Lab. d. Techn. Hochsch.)

SKALIKS.

W. Manchot und **H. Schmid**, *Über einwertiges Palladium*. Aus K_2PdCy_4 wird durch Red. mit Na-Amalgam eine stark reduzierende Lsg. gewonnen, deren Eigg. ganz ähnlich denen der entsprechenden Pt-Verb. sind (vgl. vorst. Ref.). Die Red.-Wrkkg. sind schneller u. energischer als bei der Pt^{I} -Verb., die Lsg. entwickelt schon beim Stehen deutlich u. beim Kochen rasch H_2 ; gleichzeitig scheidet sich metall. Pd ab (Unterschied von Pt). — Als Maß des *Reduktionsvermögens* wird die beim Kochen, durch Säurezers. u. durch Einw. von KCN gebildete H_2 -Menge bestimmt. In jedem Falle ergeben sich Werte, die unter 1 Äquiv./Pd-Atom betragen. Das entspricht also dem Übergang aus der ein- in die zweiwertige Stufe: Pd hat nicht die Tendenz höherwertige Verbindungsstufen zu bilden. — Als Stütze für die Annahme von einwertigem Pd ist auch die Reduzierbarkeit der entsprechenden Ni-CN-Verb. zur einwertigen Stufe anzusprechen. Durch Vergleich mit den benachbarten Elementen im System werden Vff. in der Meinung bestärkt, daß auch bei Fe die einwertige Verbindungsstufe existiert (vgl. C. 1930. I. 3657). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2782—86. 12/11. 1930. München, Anorgan. Lab. d. Techn. Hochsch.)

SKALIKS.

Handbuch der anorganischen Chemie in 4 Bden. Hrsg. von Richard Abegg, Friedrich Auerbach u. Ivan Koppel. Bd. 4, Abt. 3, Tl. 2, B. Lfg. 1. Leipzig: S. Hirzel 1930. 4^o.

4, 3, 2, B. 1. Die Elemente d. achten Gruppe d. period. Systems. Tl. 2. Eisen u. s. Verbindgn. B. Lfg. 1. Hrsg. von I. Koppel. (XVI, 463 S.) M. 45.—

C. Mineralogische und geologische Chemie.

O. Mügge, *Über die Lage des rhombischen Schnittes im Anorthit und seine Benutzung als geologisches Thermometer*. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 75. 337—44. Okt. 1930. Göttingen. — C. 1930. II. 2757.) SKALIKS.

G. Menzer, *Die Krystalstruktur von Kryolithionit*. Ausführliche Mitteilung über die C. 1923. I. 1359 referierte Arbeit. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 75. 265—87. Okt. 1930. Berlin, Mineralog.-petrograph. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

B. Goßner, *Über Boleit, Pseudoboleit und Cumengeit. Bemerkung zu zwei Abhandlungen von G. Friedel bzw. R. Hocart über den gleichen Gegenstand*. Auseinandersetzung über Unterschiede zwischen der früheren Arbeit von GOSZNER u. ARM (C. 1930. I. 2514) u. den Arbeiten von FRIEDEL (C. 1930. II. 1355) bzw. HOCART (C. 1930. II. 1683). Die Messung der Gitterkonstanten von *Cumengeit* wurde wiederholt u. von dritter Seite nachgeprüft; es ergab sich das früher mitgeteilte Resultat. — Best. der D. von *Boleit*. Die Gewichtskonstanz des W. u. *Boleit* enthaltenden Pyknometers stellt sich langsam ein. Schließlich wird der Wert 5,05—5,06 für die D. erreicht, der wohl der richtigere ist. — Bzgl. der Bewertung der schwachen Schichtlinien auf den Aufnahmen von HOCART, welche auf den Aufnahmen des Vfs. nicht gefunden werden konnten, wird auf eine Arbeit des Vfs. (C. 1930. I. 2714) verwiesen. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 75. 365—67. Okt. 1930. München.) SKAL.

Martin Mehmel, *Über die Struktur des Apatits*. I. Mit Apatit von Jumilla wurden Dreh- u. Goniometeraufnahmen hergestellt. $a = 9,36 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $c = 6,85 \pm 0,02 \text{ \AA}$. $c = 6,85 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Aus den Auslöschungen folgt die Raumgruppe C_{2h}^{28} . Im Elementarkörper sind 2 Moleküle $\text{CaFCa}_4(\text{PO}_4)_3$ enthalten. Die geometr. Strukturdiskussion wird ausführlich mitgeteilt, ihre Ergebnisse sind nach einer vorläufigen Prüfung mit den Röntgeninterferenzen verträglich. Die genauere Parameterbest. wird später mitgeteilt werden. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 75. 323—31. Okt. 1930. Leipzig, Inst. f. Mineralogie u. Petrogr. d. Univ.) SKALIKS.

Duncan Stewart jr., *Mineralien von Manton, Rhode Island*. Die Mineralien der stark metamorphisierten Eruptiv- u. Sedimentgesteine von Manton werden aufgezählt. (Amer. Mineralogist 15. 496—98. Okt. 1930.) ENSZLIN.

Béla Mauritz, *Phillipsit aus den Basalten des Balatonoberlandes*. In den Basalten des Balatonoberlandes wurden bei Sümeg u. am Berge Halyagos in den Basaltsteinbrüchen neue Phillipsitvorkk. gefunden. Begleitende Mineralien: Aragonit, wenig Chabasit (Phakolit), Kalkspat. (Mathemat. Naturwiss. Anzeiger Ungar. Akad. Wiss. 46. 657—61. 1929. Sep.) SAILER.

Viktor Zsivny, *Andesitische Brotkrustenbombe von Tusnádfüüdö*. Unters. einer Brotkrustenbombe von Tusnádfüüdö im Hargitagebirge (Erdély). Die Grundmasse wird von einem mit Glas durchgetränkten Mikrolithenfilz (hauptsächlich Feldspat u. Amphibol) gebildet. Einsprenglinge sind Feldspat, grüner Amphibol (beide vorherrschend), Biotit, Apatit, Erze (unter anderen Pyrit u. Magnetit), selten farbloser monokliner Pyroxen u. 2 wasserklare, nicht genau identifizierbare Mineralien. Auf Grund der Unters. soll das Gestein der Brotkrustenbombe als ein biotitarmer *Amphibolandesit* angesehen werden. Zus. nach Analyse von Kálmán Emszt: SiO_2 65,16, TiO_2 0,44, CaO 4,41, MgO 2,19, FeO 2,85, Fe_2O_3 1,57, Al_2O_3 16,13, Na_2O 3,02, K_2O 2,14, SrO 0,08, H_2O 1,52. (Mathemat. Naturwiss. Anzeiger Ungar. Akad. Wiss. 46. 277—90. 1929. Genève, Mineralog.-petrograph. Lab. d. Univ., u. Budapest, Mineralog.-paleontolog. Abt. d. Ungar. Nationalmuseum. Sep.) SAILER.

Sándor Koch, *Eulitium von Dognácska*. Die aus Dognácska stammenden Eulitinkristalle sitzen in einer Höhlung einer in Redruthit ziehenden Chrysokollaader. An den höchstens 1 mm großen, schwefelgelben Kristallen konnte Vf. die Flächen (100), (111), (111), (211) konstatieren. Die größeren Kristalle haben einen hexaedr., die kleineren einen triakistetraedr. Habitus. (Mathemat. Naturwiss. Anzeiger Ungar. Akad. Wiss. 46. 640—42. 1929. Budapest, Mineralog.-petrograph. Inst. d. Univ. Sep.) SAILER.

Viktor Zsivny, *Klebsbergit, ein neues Mineral von Felsöbánya*. Am Antimonit in Paragenese mit Baryt von Felsöbánya kam ein gelbes Mineral vor, welches augenscheinlich monokline, winzige, spröde Kryställchen bildet, die fächer-, garben-, keulartige Gruppen oder faserige Aggregate von seidennem Glanz bilden. Es scheint ein wenig W. enthaltendes *bas. Antimonsulfat* zu sein. Ausführliche Beschreibung u. quantitative Analyse fehlen noch. Das Mineral ist dem ungar. Minister KLEBELSBERG zu Ehren *Klebsbergit* benannt worden. (Mathemat. Naturwiss. Anzeiger Ungar. Akad. Wiss. 46. 19—24. 1929. Budapest, Mineralog.-paleontolog. Abt. d. Ungar. Nationalmuseum. Sep.) SAILER.

Hugh S. Spence, *Pegmatitmineralien von Ontario und Quebec*. Beschreibung der

einzelnen in den Pegmatiten auftretenden Mineralien. (Amer. Mineralogist 15. 430—50. Sept. 1930.) ENSZLIN.

E. Saurin, *Über das Vorkommen postliasischer Granite in Cochinchina und in Süd-Annam.* (Compt. rend. Acad. Sciences 191. 572—74. 6/10. 1930.) ENSZLIN.

Jul. Hübscher, *Über die natürlichen Salzlagerstätten.* Bericht über die Theorien der Bldg. der deutschen u. chilen. Salzlagerstätten. (Chem.-Techn. Rdsch. 45. 883—84. 7/10. 1930.) ENSZLIN.

W. F. Seyer, *Radioaktive Platinkonzentrate.* Prüfung verschiedener, hauptsächlich aus Magnetit bestehender schwarzer Sande aus verschiedenen Teilen von Brit. Columbia auf Pt-Geh. u. Radioaktivität ergibt, daß nicht alle Sande Pt oder radioakt. Stoffe enthalten; die akt. Sande stammen aus dem Fraserfluß oder seinen Nebenflüssen. Die Aktivität eines aus 2250 g Sand erhaltenen Konzentrats (8 g) entsprach einem Erz mit 1,24% U; sd. W. entfernt 26% der Aktivität, durch Erhitzen in N₂- oder H₂-Atmosphäre keine weitere Veränderung, längere Behandlung mit HCl löst ca. 5% des Metalls u. erniedrigt die Aktivität um 2%. Digerieren mit Königswasser brachte 90% des Materials unter Zurückbleiben von Osmiridium in Lsg. Über 7% der ursprünglichen Aktivität blieb bei dieser nur nach Schmelzen mit Zn auflösbaren Legierung. Der Hauptteil der Aktivität wird durch den NH₄PtCl₆-Nd. zurückgehalten. Analyse des Konzentrats ergab 29,3% Fe; 4% S; 43,6% Pt; 2,1% Ir; 14,2% Cr; 0,2% U, kleine Mengen Pb, Cu, Hg, Sn, Rh, Ru, Pd, Os, Spur V, kein Th. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 23. Sect. III. 75—76. 1930. Vancouver, Univ. of Brit. Columbia.) KRÜGER.

Paul Niggli, F. de Quervain und R. U. Winterhalter, *Chemismus schweizerischer Gesteine mit ausführlicher Analysentabelle.* Bern: Geograph. Kartenv. Kümmerly & Frey in Komm. 1930. (VIII, 389 S.) 4°. = Beiträge zur Geologie d. Schweiz. Geotechn. Serie. Lfg. 14. Fr. 50.—

Robert Potonié, *Allgemeine Ergebnisse der Kohlenpetrographie.* **C. Y. Hsieh**: Ätzstrukturen in der Kohle — **Walter Gothan u. Otto Grimm**: Neuere Beobachtungen und Betrachtungen über die Flora des Rotliegenden in Thüringen. — **Fritz Franke**: Die Flora des Namurischen zwischen Monden und Marsberg. — **Franz Zimmermann**: Zur Kenntnis von *Eleutherophyllum mirabile* (Sternbg.) Stur. („*Equisetites*“ *mirabilis* Sternbg.). Berlin: Vertrieb d. Preuß. Geol. Landesanstalt 1930. (102 S.) 4°. = Arbeiten aus d. Institut f. Paläobotanik u. Petrographie d. Brennsteine. Bd. 2, H. 1. nn. M. 7.50.

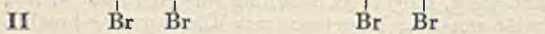
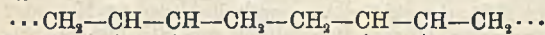
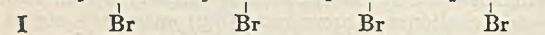
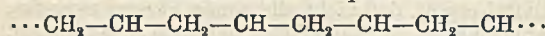
D. Organische Chemie.

—, *Die chemische Nomenklatur. Organischer Teil.* Besprechung der heute üblichen Nomenklatur organ. Verb. (Boll. chim. farm. 68. 1038—49. 15/12. 1929.) GRIMME.

F. A. Menalda, *Quantitative Untersuchung der Schotten-Baumannschen Reaktion.* Vf. untersucht die Ausbeute an Ester bei der Benzoylierung eines Alkohols in Ggw. von V. nach der Methode von CAUDRI (C. 1929. II. 2802). Es ergab sich (Diagramme u. Tabellen im Original), daß Temperaturerniedrigung die Esterausbeute erhöht, daß Benzoylchlorid höhere Ausbeuten gibt als Benzolsulfochlorid, u. dieses höhere als Acetylchlorid. Essigsäureanhydrid liefert mehr Ester als Acetylchlorid. Steigende Alkoholkonz. steigert die Ausbeute, mitunter sogar beträchtlich. Bei den untersuchten Alkoholen steigt die Ausbeute bei Anwendung äquivalenter Konz. in folgender Reihe: A., Allylalkohol, Benzylalkohol, Methylalkohol, Glycerin, Rohrzucker, Phenol. Ätzkali gibt bessere Ausbeuten als Ätznatron; hingegen hat die Alkalikonz. geringen Einfluß. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49. 967—95. 15/10. 1930. Leiden, Univ.) BERGMANN.

H. Staudinger, M. Brunner und W. Feisst, *Über hochpolymere Verbindungen.* 44. Mitt. *Über das Polyvinylbromid.* (43. vgl. C. 1930. II. 3135.) Im Gegensatz zu der Sachlage bei den Polyoxymethylenen konnte für hochpolymere KW-Stoffe das Vorliegen langer Ketten bisher nicht sicher erwiesen werden. Aus Polyvinylbromid u. Polydichloräthylen (vgl. das folgende Ref.) konnten jedoch hochmolekulare Paraffine bekannter Molgröße durch Red. gewonnen werden, was auch hier den Schluß zuließ, daß in den Polymeren mindestens 30 Einzelmoll. eine lange Kette gebildet haben. — Polyvinylchlorid, Polydichloräthylen u. die daraus entstehenden Paraffine sind kristallisiert. Da sie polymerhomologe Gemische sind, folgt, daß ein hochmolekularer Stoff, um kristallisieren zu können, nicht aus gleich langen, sondern nur aus gleichartigen Moll. zusammengesetzt sein muß. — Während OSTROMYSSLENKI (C. 1916. I. 1068 u. früher) annimmt, daß bei der Polymerisation von Vinylbromid drei Polymere, α -, β -, γ -*Kauprenbromid*, auftreten (neben einem Tribromcyclohexan), stellen Vf. fest, daß

etwa 50 Polymerhomologe sich bilden, u. zwar in einer durch das Licht eingeleiteten Kettenrk., bei der das Polymere, im Monomeren unl., als Kruste sich ausscheidet. Reindarst. eines einzelnen Polymeren gelingt nicht, weil die benachbarten Glieder der Reihe zu ähnliche Eigg. haben. Mol.-Gew.-Bestst. sind bestenfalls in ganz verd. Lsgg. ausführbar (FLUMIANI, C. 1923. IV. 606); bessere Werte liefern die chem. Methoden, etwa 6200 (= 100 Moll.). Es liegen also in den I. Prodd. Hemikolloide vor; die sehr hochmolekularen Anteile sind unl. — Polymerisation in Lsg. führt zu leichter I. Prodd.; Polymerisation in der Wärme oder mit SnCl_4 ließ sich nicht erreichen, Verf., die sonst zu relativ niedermolekularen Präparaten führen. — Ob die Polymeren nach Formel I



oder II gebaut sind, ließ sich nicht entscheiden. Formel II eines Dibromids des Norkautschuks scheint unrichtig, weil das Polymere sonst bei der Oxydation Bernsteinsäure hätte

geben müssen. Beim Erhitzen tritt nicht Depolymerisation ein, sondern Abspaltung von Halogenwasserstoff (u. wohl anschließende Cyclisierung); die Dichte der Polymeren ist größer als die des Monomeren. — Umsetzung des Polymeren mit Zinkdimethyl führte nicht zu einem Prod. von der Formel oder gar der Struktur (nach Formel II!) des Hydromethylkautschuks, sondern zu einem solchen von der Formel des Kautschuks; das Prod. enthält aber pro C_5H_8 weniger Doppelbindungen als letzterer — Ozonisation lieferte auch weder Lävulinsäure, noch Methylbernsteinsäure, sondern amorphe Prodd. —, es ähnelt also dem Cyclokautschuk. Mol.-Gew.-Best. an solchen Präparaten in Bzl. führte zu den Werten 3100, 2810, 1890, 1990 (entsprechend dem Polymerisationsgrad 90, 84, 55, 58). Im Gegensatz zu den Angaben von OSTROMYSSLENKI entsteht aus dem Polyvinylbromid mit Metallen kein Butadienkautschuk; in einem Falle konnte (in Xylol) ein Dimethyltetraäthylbenzol, $\text{C}_{16}\text{H}_{26}$, Kp. $_{0,15}$ 123—126°, erhalten werden, das sich jedoch nicht zu Mellitsäure oxydieren ließ. — Mit P u. HJ konnte ein phosphorhaltiges Paraffin gewonnen werden, das sich durch Hochvakuumdestillation über Natronkalk phosphorfrei erhalten ließ (nicht auf anderem Wege) u. ein Durchschnitts-Mol.-Gew. von 750 hatte. Mit Ä. konnte es in einen leichter I. Anteil (Mol.-Gew. 500, F. 74—75°) u. einen schwerer I. (850, ca. 95°) zerlegt werden; letzterer ähnelte dem von F. FISCHER u. TROPSCH (C. 1927. II. 1012) hergestellten Paraffin (durch Red. von Kohlenoxyd). Daß es leichter I. ist als das etwa gleich große (842) u. sonst sehr ähnliche Dimyricyl, führen Vff. auf die Uneinheitlichkeit des Prod. zurück. Der Wert 850 spricht für 30 Moll.; vor der Dest. ergaben die Mol.-Gew.-Bestst. einen Polymerisationsgrad von ca. 75. Geht man von verschiedenen I. Polyvinylhalogeniden aus, so bekommt man nach dem geschilderten Verf. entsprechend verschieden hochmolekulare Paraffin-KW-stoffe. — Kochen mit alkoh. NaOH führte Polyvinylbromid in braune unl. Prodd. über, die noch stark halogenhaltig waren, ebenso Behandlung mit Kalium in fl. Ammoniak; unl. Prodd. ergab auch Einw. von Trimethylamin. Kochen mit Chinolin führt gleichfalls zu unl., Brom u. Stickstoff enthaltenden Substanzen. Offenbar bilden sich dreidimensionale Makromoll. aus den Fadenmoll.; in ihrem Innern sitzt noch, nicht mehr angreifbar, Brom. Ein Prod., wie es mit Chinolin erwartet wurde, liegt vielleicht im Cupren vor, jedenfalls kein Fadenmoll., da es sich nicht zu einem Paraffin hydrieren läßt. — Triphenylphosphin gab mit Polyvinylbromid ein in A. I. quartäres Phosphoniumsalz, ähnlich wie die Kautschukhalogenide. (Helv. chim. Acta 13. 805—32. 1/10. 1930. Zürich, Techn. Hochsch., u. Freiburg i. B., Univ.) BERGMANN.

H. Staudinger und W. Feisst, *Über hochpolymere Verbindungen*. 45. Mitt. *Über das asymmetrische Polydichloräthylen*. (44. vgl. vorst. Ref.) Asymm. Dichloräthylen läßt sich wegen der Asymmetrie seines Baues leicht in ein Polymerisationsprod. überführen, das sich mit Bzl. in leichter u. schwerer I. Anteile zerlegen läßt, u. aus einem Gemisch von 50—100 Polymerhomologen bestehen dürfte. Die Polymeren sind zu empfindlich, als daß ihr Mol.-Gew. osmot. bestimmt werden könnte. Aus der geringen Viscosität der Lsgg. u. der Ähnlichkeit der bei der Red. entstehenden Paraffine mit den aus Polyvinylhalogeniden (vgl. vorst. Ref.) gebildeten schließen Vff. auf einen Durchschnittspolymerisationsgrad von 50—100. Die Bldg. der erwähnten Paraffine (Mol.-Gew. 2300 aus einem in Bzl. schwer I., 1400 aus einem II. Polymerengemisch) beweist zugleich, daß die fraglichen Polymeren Fadenmoll. darstellen. Die zunächst mit Phosphor u. Jodwasserstoff erhaltenen Prodd. sind phosphorhaltig (sie sind Phosphine oder enthalten Phosphor oder einen hochmolekularen Phosphorwasserstoff in kolloider Form

adsorbiert); Hochvakuumdest. über Natronkalk führt zu reinen Paraffinen, die aber nur ein Mol.-Gew. von 700 haben (50 C-Atome). Fraktionieren mit Ä. ergab eine schwerst l. Fraktion vom Mol.-Gew. 830. Aus Polydichloräthylen konnte sonst mit den verschiedensten Reagenzien, z. B. durch 14-tägiges Kochen mit Anilin, kein einheitliches Prod. erhalten werden. Insbesondere gelang es nicht, durch Abspaltung von Halogenwasserstoff zu einem Polyacetylen [$\dots -C \equiv C - (C \equiv C)_x - C \equiv C - \dots$] oder Polyallen [$\dots =C=C=(C=C)_x=C=C-\dots$] zu kommen, die eine in Fadenmoll. auftretende neue Kohlenstoffmodifikation dargestellt hätten. Es wurden nur untl. Pulver mit starkem Adsorptionsvermögen für Gase gewonnen, die 70–80% C enthielten. Offenbar sind stark ungesätt. Fadenmoll. nicht existenzfähig, sondern gehen in dreidimensionale Makromoll. über. (Helv. chim. Acta **13**. 832–42. 1/10. 1930. Freiburg, Univ.) BERGM.

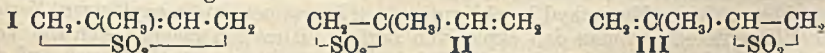
H. Staudinger, *Über hochpolymere Verbindungen*. 46. Mitt. *Organische Chemie und Kolloidchemie*. (45. vgl. vorst. Ref.) Vortrag über die bekannten Arbeiten u. Ansichten des Vfs. bzgl. der Hochpolymeren. (Kolloid-Ztschr. **53**. 19–30. Okt. 1930.) BERGMANN.

P. Schläpfer und **M. Brunner**, *Polymerisation und thermischer Zerfall des Acetylens*. In einer geeigneten Apparatur, deren Beschreibung im Original nachzulesen ist, wird der Selbstzerfall des Acetylens (im ruhenden Gas) untersucht. Ihm geht unter starker Wärmeentw. die Trimerisation zu Bzl. voraus ($3 C_2H_2 \rightarrow C_6H_6 + 148 \text{ Cal.}$), allgemeiner eine Polymerisation, die bei 300° einsetzt u. über 450° rasch verläuft. Dabei kann die Temp. des explosiven Selbstzerfalls erreicht werden; dieser tritt dann auch ein, wenn unverändertes Acetylen von genügend hohem Druck vorhanden ist. Anderenfalls erfolgt nur Trimerisation. Deren Geschwindigkeit u. Abhängigkeit von Katalysatoren wird bei verschiedenen Temp. gemessen, u. zwar an Hand des eintretenden Druckabfalles. Da Vergrößerung der Wand keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit hat, muß die Rk. in homogener Phase verlaufen. Sie scheint bimolekular zu sein, die Konstanten zeigen allerdings einen Gang. Unter bestimmten Bedingungen folgt der Polymerisation ein stürm. (Feuererscheinung) Zerfall des Acetylens in Kohlenstoff u. Wasserstoff. — Die Druck- u. Temperaturgrenzen des explosiven Selbstzerfalls, der gewöhnlich nur Verpuffungscharakter trägt, werden eingehend untersucht; sie zeigen denselben Verlauf wie Selbstentzündungen: mit zunehmender Temp. sinkt der zur Verpuffung erforderliche Druck stetig, u. zwar von 2,5 at bei 550° auf 0,6 at bei 700°. — Ruß u. Eisen, ebenso Eisenoxyd beschleunigen den langsamen (nicht explosiven) Zerfall in die Elemente u. hemmen den explosiven Zerfall. Hingegen machen sich die Verunreinigungen des techn. Acetylens hierbei nicht bemerkbar; sie üben auch auf die Temp. der Selbstentzündung keinen Einfluß aus, die bei genügendem Sauerstoffgeh. des Gases die Verpuffung ganz verdrängt. Deren untere Grenztemp. wird schon durch relativ geringe Sauerstoffmengen stark erniedrigt. (Helv. chim. Acta **13**. 1125–51. 1/10. 1930. Zürich, Eidgen. Techn. Hochsch.) BERGMANN.

Irene Stephanie Neuberger, *Über eine neue Darstellung von Glycerinaldehyd und Glycerin*. Durch Oxydation von Acrolein mit durch OsO_4 aktiviertem Chlorat oder mit Benzopersäure wird in beinahe quantitativer Ausbeute Glycerinaldehyd erhalten. Er wurde identifiziert durch das charakterist. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, durch Überführung in Methylglyoxal u. durch Red. zu Glycerin. Als Nebenprod. entsteht etwas Trimethylenglykol vermutlich aus Hydraerylaldehyd, in den ein kleiner Teil des Acroleins durch Wasseranlagerung übergeht. Diese Darst. des Glycerinaldehyds u. Glycerins involviert eine neue Synthese beider Stoffe aus anorgan. Material: Calciumcarbid — Acetylen — Äthylen — Acrolein — Glycerinaldehyd — Glycerin. (Biochem. Ztschr. **221**. 492–93. 27/5. 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Biochemie.) KOBEL.

Ernst Eigenberger, *Über ein Isoprensulfoxon*. Ausgehend vom D. R. P. 236386, ist Vf. die Darst. eines kristallisierten monomolekularen Additionsprod. von 1 Mol. SO_2 an 1 Mol. Isopren gelungen, welches nach seinem Verh. u. dem seiner Derivv. als ein *Isoprensulfoxon* anzusprechen ist. Dieses könnte Formel I, II oder III besitzen. Sein ungesätt. Charakter äußert sich im rapiden Angriff durch $KMnO_4$ u. in der obwohl ziemlich trägen Bldg. eines Dibromids. Es wird unten auseinandergesetzt, weshalb nur Formel I in Frage kommt. — Obwohl I therm. leicht in die Komponenten gespalten wird, ist es gegen sd. 0,5-n. KOH beständig. Beim Erhitzen mit starkem wss. Alkali wird H_2SO_3 abgespalten u. das regenerierte Isopren teilweise verändert. Wss. $KMnO_4$ wirkt sehr heftig auf I ein. In neutralem Medium werden schnell fast 2 O auf 1 Mol. I verbraucht unter Bldg. von 1 Mol. einer einbas. Säure. Daneben wird ein kleiner Teil von I unter Bldg. von H_2SO_4 gespalten. Die quantitative Verfolgung der Oxydations-

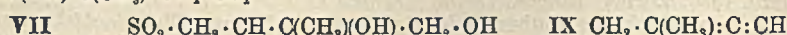
vorgänge zeigte jedoch, daß der Verbrauch von 2 O ein Maximum u. der O-Bedarf der Hauptrk. geringer ist. In stark alkal. Lsg. wird KMnO_4 nur bis zum grünen Manganat reduziert, u. bei rascher Titrierung läßt sich ein Stillstand durch Umschlag von Smaragdgrün nach Graugrün leidlich erkennen. Im Mittel wurden 1,3 O verbraucht. Dieser Befund wird durch die Zus. u. Eiggg. des Hauptoxydationsprod. bestätigt. Dasselbe besitzt die dimolekulare Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}_2$, ist neutral u. leicht verseifbar. Seine Bldg. ist wohl so zu erklären: I geht durch Aufnahme von O u. 2 H_2O in eine Trioxymethylbutansulfinsäure (IV oder V) über, von welcher 2 Moll. unter Austritt von 2 H_2O zu VI oder VII zusammentreten. Die Verb. ist also ein Disulfon oder Disulfinsäuredilacton. — Das schon oben erwähnte Dibromid von I besitzt Formel VIII. Das eine Br, zweifellos das tertiär gebundene, wird schon in h. W. durch OH ersetzt. Die Gruppierung $\text{CH}_3\text{-C}(\text{OH})\text{<}$ ist durch die Jodoformrk. nachweisbar. VIII liefert bei Einw. von methylalkoh. Lauge einen ungesätt. Methyläther, für welchen Formel X oder XI in Betracht kommt. Derselbe wird als Enoläther sehr leicht verseift, u. das Enol lagert sich in das Keton XII um. Letzteres läßt sich zu XIII hydrolysieren, u. dieses α -Oxyketon liefert mit Phenylhydrazin ein Osazon, welches sich von dem Oson XIV ableitet. Diese ganze Rk.-Folge ist nur mit Formel I erklärbar, so daß II u. III ausscheiden. — Obiger Methyläther bildet leicht ein Dibromid, u. in diesem muß, wie in VIII, das eine Br tertiär gebunden sein, da es in sd. W. gegen OH ausgetauscht wird u. die OH-Verb. die Jodoformreaktion gibt. Der Enoläther besitzt folglich Formel X. — Die Bldg. von X aus VIII erfolgt zweifellos nicht direkt, sondern über das doppelt ungesätt. Sulfon IX als Zwischenstufe. IX läßt sich isolieren, wenn man einen größeren Überschuß an Lauge vermeidet. Seine Existenz bestätigt die Konst. I, denn nur das Dibromid VIII vereinigt die Möglichkeiten einer doppelten HBr-Abspaltung u. einer tertiären Br-Bindung. IX ist durch seine Neigung zur Bldg. amorpher Polymerisate charakterisiert. Es reagiert mit Br nicht merklich, wird aber durch KMnO_4 leicht oxydiert. In neutraler u. schwach alkal. Lsg. werden rapide ca. 2 O, darauf weitere 2 O, in stark alkal. Lsg. (bis zur Manganatstufe) sofort 4 O verbraucht. Bei einer Oxydation mit 3,5 O wurden 2,2 Moll. Alkali verbraucht, entsprechend der Bldg. einer 2-bas. Säure. Auch durch alkal. H_2O_2 wird IX weitgehend abgebaut. Die KMnO_4 -Oxydation durchläuft wahrscheinlich die Stufen XV—XIX. Die Isolierung der einzelnen Substanzen ist schwierig; immerhin konnten XV u. XIX in Form von Derivv. gefaßt werden.



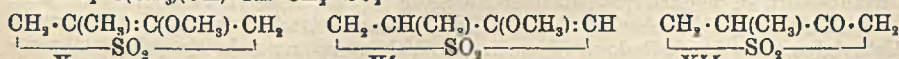
IV $\text{SO}_2\text{H-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-OH}$ V $\text{HO-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-SO}_2\text{H}$



HO-CH₂-CH(OH)-C(CH₃)-CH₂-SO₂



HO-CH₂-C(CH₃)(OH)-CH-CH₂-SO₂



X

XI

XII

XIII $\text{SO}_2\text{H-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CO-CH}_2\text{-OH}$ XIV $\text{SO}_2\text{H-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CO-CHO}$

XV $\text{SO}_2\text{H-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{-CO-CHO}$ XVI $\text{SO}_2\text{H-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{-CO-CO}_2\text{H}$

XVII $\text{SO}_2\text{H-CH}_2\text{-CO-CH}_3$ XVIII $\text{SO}_3\text{H-CH}_2\text{-CO-CH}_3$ XIX $\text{SO}_3\text{H-CH}(\text{OH})\text{-CO-CH}_3$

Versuche. 2-Methylbuten-(2)-sulfon-(1,4) (Isoprensulfon), $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (I). 10 g Isopren mit 100 cm SO_2 -gesätt. Ä. in Glasbombe 5 Stdn. im sd. W.-Bad erhitzt, im Vakuum verdunstet. Ausbeute ca. 12 g. Farb- u. geruchlose Schuppen oder Spieße aus W., F. 63—63,5°, bei 120° Aufschäumen u. teilweise Zers. zu Isopren u. SO_2 , meist ll. — Disulfon $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}_2$ (VI oder VII). In wss. Lsg. von 5 g I Lsg. von 7,8 g KMnO_4 in 2 l W. unter Rühren eingetropf, erhitzt, Filtrat verdampft, Sirup mit w. A. ausgezogen, A.-Rückstand wochenlang im Exsiccator stehen gelassen. Andere Darst.-Verf. vgl. Original. Prismen aus A. (Kohle), F. 130°, sl. in W., schwerer in A., unl. in vgl. nicht mischbaren Solvenzien. — 2,3-Dibrom-2-methylbutansulfon-(1,4) (Isoprensulfondibromid), $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2\text{S}$ (VIII). 10 g I in ca. 20 cm CCl_4 unter schwacher Kühlung langsam mit 13 g Br versetzt, rasch verdampft. Prismen aus A. (Kohle) + etwas W., F. 127°. — 3-Brom-2-methylbutanol-(2)-sulfon-(1,4) (Isoprensulfonbromhydrin),

$C_6H_9O_3BrS$. VIII in sd. W. gel., eingedampft, Öl im Exsiccator krystallisieren gelassen oder mit wenig absol. A. behandelt. Aus absol. A. zu Drusen vereinigte Nadelchen, F. 67—68°. — 3-Methoxy-2-methylbuten-(2)-sulfon-(1,4) (Isoprensulfonylmethyläther), $C_6H_{10}O_3S$ (X). 10 g VIII in ca. 100 ccm CH_3OH mit 200 ccm 10% ig. methylalkoh. NaOH versetzt, $\frac{2}{3}$ des CH_3OH abdest., unter Kühlung mit verd. HCl neutralisiert (Methylorange), mit Chlf. ausgeschüttelt, dickes Öl 3-mal bei 13 mm u. 180° dest. Krystallisiert sehr träge. Prismen, F. 44—45°, nicht ganz rein. — 2,3-Dibrom-3-methoxy-2-methylbutansulfon-(1,4) (Dibromid von X), $C_6H_{10}O_3Br_2S$. In Chlf., dabei lebhaft HBr-Entw., schließlich verdampft. Seidige Nadeln aus A., F. 151—152°. — 2-Methylbutanon-(3)-sulfon-(1,4) (Isopentanonsulfon), $C_5H_9O_3S$ (XII). X mit wenig 2-n. H_2SO_4 $\frac{1}{2}$ Stde. auf W.-Bad erhitzt, mit W. verd. Prismen aus A., F. 180°, neutral reagierend, in neutraler oder saurer Lsg. auffallend beständig gegen Oxydation. Phenylhydrazon, $C_{11}H_{14}O_2N_2S$, Tafelchen, F. 167°. — XII wird durch n. NaOH leicht zur 4-Oxy-2-methylbutanon-(3)-sulfinsäure-(I) (XIII) verseift. Die neutrale Lsg. des Na-Salzes ist gegen $KMnO_4$ beständig, während die alkal. Lsg. glatt zur Sulfonsäure oxydiert wird. — Phenylhydrazinsalz des Phenylsazons von XIV, $C_{23}H_{28}O_2N_6S$. Rohes XII mit KOH verseift, neutralisiert, verdampft, ll. Sirup mit essigsaurer Phenylhydrazinlsg. erwärmt, mit verd. HCl versetzt. Blättchen aus A. — 2-Methylbutadien-(2,3)-sulfon-(1,4), $(C_5H_8O_2S)_x$ (IX). 5 g VIII in 80 ccm CH_3OH unter Kühlung mit 50 ccm 10% ig. methylalkoh. NaOH versetzt, wie bei X neutralisiert, mit Chlf. ausgeschüttelt. Dickes, nach Stehen im Vakuumexsiccator fadenziehendes Öl, etwas OCH_3 enthaltend (X). Lieferte durch Auskneten mit W. weiße, bröselige, OCH_3 -freie Polymerisate, unl. außer in h. Anilin. Daraus durch Lösen in h. starker HNO_3 u. Füllen mit W. ein gelbliches Prod. der Zus. $[C_5H_8(OH)_2O_2S]_x$. Durch Kochen von IX mit überschüssiger methylalkoh. NaOH entsteht X. — Oxydation von IX: In die wss. Lsg. unter Köhlen u. Röhren n. $KMnO_4$ -Lsg. (= 2,5 O) getropft, Filtrat verdampft, durch A. K_2CO_3 abgeschieden, in Eis krystallisieren gelassen. K-Salz lieferte mit essigsaurer Phenylhydrazinlsg. ein aus A. krystallisierendes Phenylhydrazinsalz eines Phenylsazons, $C_{23}H_{28}O_2N_6S$, Deriv. von XV. Daraus mit w. verd. KOH das entsprechende K-Salz, $C_{17}H_{18}O_2N_4SK$, u. aus diesem durch Erhitzen mit HCl (D. 1,17) u. Nachbehandeln mit KOH das K-Salz eines Phenylhydrazons, $C_{11}H_{14}O_4N_2SK$. Desgleichen mit Semicarbazidacetatlg. u. nach Erwärmen des Prod. mit verd. KOH das K-Salz eines Semicarbazons, $C_9H_{10}O_5N_3SK$. Oxydation mit 5,7 O ergab ebenfalls ein Phenylhydrazinsalz eines Phenylsazons, $C_{21}H_{24}O_3N_6S$, Deriv. des der α -Oxy- β -oxopropan- α -sulfonsäure (XIX) entsprechenden Osons, gelbliche Krystalle. (Journ. prakt. Chem. [2] 127. 307—36. Sept. 1930. Prag, Deutsche Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

W. Lee Lewis und H. W. Stiegler, Die β -Chlorvinylarsine. Vff. haben eine aus β -Chlorvinylchlorarsin u. Diphenylamin erhaltene Verb. als β -Chlorvinylphenylarsazin formuliert (C. 1926. I. 675). Diese Formel trifft nicht zu; nach unveröffentlichten Verss. von MILLER u. WITHERSPOON hat 6-Chlorphenarsazin vorgelegen, das sich durch Krystallisation sehr schwer reinigen läßt. F. 189° (aus Xylol). In derselben Weise ist das Prod. aus Phenyl- α -naphthylamin u. $CHCl:CH \cdot AsCl_2$ umzuformulieren. In beiden Fällen kondensieren sich die Amine mit dem infolge einer Zers. oder eines Gleichgewichtszustandes anwesenden $AsCl_3$ u. nicht mit $CHCl:CH \cdot AsCl_2$. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 4164. Okt. 1930.)

OSTERTAG.

Marston Taylor Bogert und Torsten Hasselström, Die Wirkung von ultravioletem Licht auf Terpene. I. Die Wirkung auf Citronellal. Mittels einer Hg-Dampflampe wurde Citronellal mit ultraviolettem Licht bestrahlt u. die Wrkg. der Bestrahlung durch Aufzeichnung des allmählichen Ansteigens des Brechungsindex verfolgt. Es ergab sich, daß eine beträchtliche Menge des Citronellals sich zu Isopulegol, identifiziert durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 zu Isopulegon, das als inakt. Isopulegonsemicarbazon, $C_{11}H_{19}ON_3$, F. 183°, analysiert wurde, isomerisiert hatte. Die Umwandlung beruht hauptsächlich auf einer Lichtwrkg. u. nicht auf einer Hydratations-Dehydratationsrk., da Feuchtigkeit sorgfältig ausgeschlossen war. Unter den mit Dampf nicht flüchtigen Rk.-Prodd. des bestrahlten Aldehyds befand sich trimeres Citronellal, $C_{30}H_{54}O_3$, viscoses gelbes Öl. Als Rk.-Mechanismus wird die Umlagerung von Citronellal in die Enolform, die sich dann zu dem cycl. Isopulegol zusammenschließt, angenommen, da auch Citronellalenolacetat (SEMMLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42 [1909]. 2015), Kp. 110—115°, sich bei Ultraviolettbestrahlung zu Isopulegolacetat, $C_{12}H_{20}O_2$, isomerisiert. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 4093—98. Okt. 1930. New York, Columbia Univ.)

BEHRLE.

B. B. Corson, W. L. Benson und T. T. Goodwin, *Aliphatische Acyloine*. I. Darstellung. Vff. beschreiben ein Verf. zur Darst. der Acyloine $R \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot R$ aus den Estern $R \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ u. Na in Ä. Durch Arbeiten bei Siedetemp. läßt sich die Rk. gegenüber den früheren Verff. (z. B. BOUVEAULT u. LOCQUIN, Bull. Soc. chim. France [3] 35 [1906]. 629) bedeutend beschleunigen. Neben den Acyloinen selbst erhält man stets höhersd. Nebenprodd. von ungefähr doppeltem Mol.-Gew.; meistens entstehen auch die Diketone $R \cdot CO \cdot CO \cdot R$, wahrscheinlich durch Autoxydation der intermediär auftretenden Na-Verbb. der ungesätt. Diöle $R \cdot C(OH) : C(OH) \cdot R$. Die Diketone lassen sich durch Ausschütteln mit $NaHSO_3$ größtenteils entfernen, die letzten Spuren müssen durch Dest. abgetrennt werden. Die durch Dest. gewonnenen Acyloine sind immer schwach gelb u. werden im Sonnenlicht farblos u. im Dunkeln wieder gelb. Die gelbe Farbe ist auf geringe Mengen der gelben Diketone zurückzuführen; Acyloine, die mehrere Wochen im diffusen Licht gestanden haben, zeigen keine wesentlichen Änderungen der physikal. Konstanten, enthalten aber zu wenig C u. H. — *Propionoin*, $C_6H_{12}O_2$. Kp.₃ 50—53°. D.^{26,6}₄ 0,9310. n_D^{26,6} : 1,4183. — *Butyroin*, $C_8H_{16}O_2$. Kp.₁₀ 80 bis 82°. D.^{26,6}₄ 0,9160. n_D^{26,6} : 1,4242. *Acetal*, $C_{10}H_{18}O_3$. Kp.₂₁ 113—115°. *Osazon*. F. 140,5—141° (korr.). — *Isobutyroin*, $C_8H_{16}O_2$. Kp.₃ 55—57°. D.^{26,6}₄ 0,8990. n_D^{26,6} : 1,4159. — *n-Valeroïn*, $C_{10}H_{20}O_2$. Kp.₃ 90—92°. D.^{26,6}₄ 0,9000. n_D^{26,6} : 1,4298. — *Isovaleroïn*, $C_{10}H_{20}O_2$. Kp.₁₂ 94—97°. D.^{26,6}₄ 0,8930. n_D^{26,6} : 1,4260. — *n-Capronoin*, $C_{12}H_{24}O_2$. Kp.₃ 105—107°. D.^{26,6}₄ 0,8900. n_D^{26,6} : 1,4333. — *Isocapronoin*, $C_{12}H_{24}O_2$. Kp.₃ 101—103°. D.^{26,6}₄ 0,8865. n_D^{26,6} : 1,4326. — *3,8-Dimethyldecanol-(5)-on-(6)*, $C_{12}H_{24}O_2$. Aus β -Methyl-n-valeriansäureäthylester. Kp.₃ 102—104°. D.^{26,6}₄ : 0,8880. n_D^{26,6} : 1,4330. — *3,3,6,6-Tetramethyloctanol-(4)-on-(5)*, $C_{12}H_{24}O_2$. Aus Dimethyläthyllessigsäureäthylester. F. ca. 12°. Kp.₃ 96—97°. D.^{26,6}₄ 0,9300. n_D^{26,6} : 1,4471. — Die Äthylester der Isobuttersäure, n-u. Isovaleriansäure, n-u. Isocapronsäure u. β -Methylvaleriansäure wurden durch Oxydation der entsprechenden primären Alkohole nach ROBERTSON (Organic Syntheses 5 [New York 1925]. 23), Verseifung der entstandenen Ester $R \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot R$ u. Veresterung mit A. erhalten. — Über bei der Aufarbeitung erhaltene $NaHSO_3$ -Verbb. von Diketonen vgl. Original. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3988—95. Okt. 1930. Middlebury [Vermont], Middlebury College.) OSTERTAG.

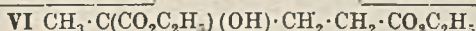
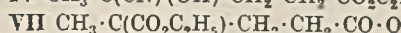
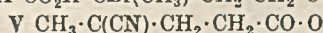
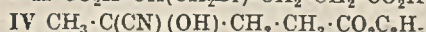
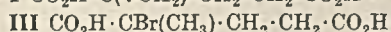
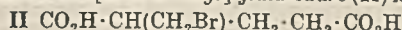
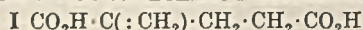
R. Scholder und Carl Friedrich Linström, *Über den teilweisen Ersatz des Oxal-säurerestes in Oxalato-Anionen zweiwertiger Metalle*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1927. II. 1552.) Darst. von I. MnC_2O_4 , 2 KNO_2 , HO_2 ; II. 2 ZnC_2O_4 , KNO_2 , 6 H_2O ; III. 2 MnC_2O_4 , $K_2C_2O_4$, 2 $KCNS$; IV. 2 ZnC_2O_4 , $K_2C_2O_4$, $KCNS$, 6 H_2O ; V. CoC_2O_4 , $K_2S_2O_3$; VI. MnC_2O_4 , $K_2S_2O_3$, H_2O durch Einw. von konz. Lsgg. von K-Nitrit, -Rhodanid oder -Thiosulfat in verschiedenen Konz. auf die entsprechenden Schwermetalloxalate. Die gemischten komplexen Verbb. sind etwas stabiler als ihre Komponenten. Von h. W. werden sie sofort zersetzt. VII. u. V. werden nach dem Schema $[Me^{II}(C_2O_4)_2]Me_2^{II}$, III. als $[Mn(C_2O_4)_2]K_2 + [MnC_2O_4(CNS)_2]K_2$ formuliert. In bezug auf die krystallwasserhaltigen Salze I. u. VI. bleibt es unsicher, ob das H_2O zum Komplex gehört. II. u. IV. verlieren bei 110 bis 120° ihr gesamtes Krystallwasser, im Vakuum über H_2SO_4 dagegen nur 5 Mol. Es werden ihnen die Formeln $[Zn(C_2O_4)(NO_2)(H_2O)]K + 5 H_2O$ u. $[Zn(C_2O_4)_2]K_2 + [Zn(C_2O_4)(CNS)(H_2O)]K + 5 H_2O$ zugeteilt. Unterr. an 2 $Zn(C_2O_4)_2$, 3 KH_2PO_4 , 2 H_2O u. 5 $Ni(C_2O_4)_2$, 16 HCO_2Na , 5 H_2O (vgl. C. 1927. II. 1552) zeigten, daß das erstere über H_2SO_4 2 Moll. H_2O , über $CaCl_2$ dagegen nur 1 H_2O verliert u. das zweite bei 150° im Vakuum nur 1 H_2O abgibt. Sie erhalten die Formeln $[Zn(C_2O_4)(H_2PO_4)_2]K_2 + [Zn(C_2O_4)(H_2PO_4)_2]K + H_2O$ u. 4 $[Ni(C_2O_4)(HCO_2)_3(H_2O)]Na_3 + [Ni(C_2O_4)(HCO_2)_4]Na_4 + H_2O$. Die Art der Bindung der komplexen Komponenten der „Doppelkomplexe“ bleibt dahingestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2828—31. 12/11. 1930. Erlangen, Univ.) ELSTNER.

R. Scholder und Carl Friedrich Linström, *Über Selbstkomplexbildung bei Oxalaten zweiwertiger Schwermetalle*. III. Mitt. Darstellung eines Bleioxalathydrats, Löslichkeits- und Leitfähigkeits-Bestimmungen am Manganoxalat. (II. vgl. C. 1927. II. 1555.) Das Pb-Oxalathydrat $PbC_2O_4 \cdot 2 H_2O$ beim Zusammengeben von $PbNO_3$ -Lsg. u. $(NH_4)_2C_2O_4$ -Lsg. bei 0° als mikrokristallines Pulver erhalten. Es verliert an der Luft bei gewöhnlicher Temp. sein Krystallwasser. — Bei den beiden Mn-Oxalathydraten $MnC_2O_4 \cdot 2 H_2O$ u. $MnC_2H_3 \cdot 3 H_2O$, die aus $MnCl_2$ u. $(NH_4)_2C_2O_4$ in der Siedehitze bzw. bei 0° entstanden, wurden die Leitfähigkeit der bei 18° gesätt. Lsg. u. die Löslichkeit bestimmt. Die Abweichung der gefundenen Leitfähigkeitswerte von den theoret. erwarteten zeigt, daß in Lsg. Selbstkomplexbldg. vorliegt. Bei der Umsetzung mit einem Zn-Salz fielen keine Doppelsalze, sondern nur die einfachen schwerl. Metall-

oxalate. Danach steht das komplexe Anion mit den einfachen Ionen im Gleichgewicht. Es wird gemäß der Änderung der Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung zugunsten der einfachen Ionen verschoben. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen der beiden Hydrate lagen auf der gleichen Kurve. — Die bei 18° gesätt. Lsg. des Trihydrats bleibt etwa 5 Tage beständig. Das Dihydrat ist bei 153 bis 158° zu entwässern; das entwässerte Salz gibt beim Kochen mit H₂O wieder Dihydrat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2831—35. 12/11. 1930. Erlangen, Univ.)

ELSTNER.

John William Baker, *Richtung der Addition von Bromwasserstoff an α -Methylglutarsäure*. v. PECHMANN u. RÖHM (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 427) haben an α -Methylglutarsäure (I) HBr addiert u. das Additionsprod. zu α -Methylglutarsäure reduziert. Sie haben aber nicht festgestellt, ob das Additionsprod. Formel II oder III besitzt. Nach der von BURTON u. INGOLD (C. 1928. II. 41) entwickelten Theorie wäre II zu erwarten infolge Polarisierung der Doppelbindung, darauf Bindung des H an den Carbonyl-O u. des Br an den Methylen-C. — Vf. hat den Ester von III auf eindeutigen Wege zu synthetisieren versucht. Rohes Lävulinsäureesteryanhydrin (IV), welches etwas Lacton V enthält, wurde in A. mit HBr in Ester VI übergeführt. Da dieser nicht leicht vom Lactonester VII unterschieden werden kann, wurde er auch durch Verestern der Oxydicarbonsäure dargestellt. Er liefert mit sd. 20%₀ig. NaOH ein Gemisch der Oxydicarbonsäure u. der Lactonsäure (nach VII), welches durch Dest. im Vakuum in reine Lactonsäure übergeht. Wird VI unter at-Druck dest. oder mit PBr₃ erwärmt, so entsteht VII, daraus durch Verseifen wieder obige Lactonsäure. Durch PBr₃ dagegen wird VI in annähernd reinen Ester von III übergeführt. Dieser geht bei der Dest. unter at-Druck u. auch schon im Vakuum unter Abspaltung von C₂H₅Br in VII über u. wird durch sd. HBr (D. 1,47) zu einer braunen, öligen Säure verseift, welche durch Impfen mit der v. PECHMANN-RÖHMSCHEN Säure (F. 112°) nicht zum Krystallisieren gebracht werden kann. Durch Verseifen mit HCl entsteht ein höher bromiertes Prod. — Aus diesen Befunden geht mit ziemlicher Sicherheit hervor, daß die im Gegensatz zu III sehr stabile v. PECHMANN-RÖHMSCHEN Säure wirklich α -[Brommethyl]-glutarsäure (II) ist.



Versuche. α -Oxy- α -methylglutarsäurediäthylester, C₁₀H₁₈O₅ (VI). 1. γ -Cyan- γ -valerolacton (V; vgl. BLOCK, KRECKELER u. TOLLENS, LIEBIGS Ann. 238 [1887]. 287) in absol. A. bei 0° mit HBr gesätt., 1 Stde. gekocht, A. abdest., in W. gegossen, ausgeäthert, saure Prodd. mit NaHCO₃ entfernt. 2. Besser ebenso aus γ -Cyan- γ -oxyvaleriansäureäthylester (IV; vgl. ULTRÉE, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 28 [1909]. 22). 3. Aus α -oxy- α -methylglutarsäurem Ag (l. c.) u. C₂H₅J in sd. Ä. Kp.₃ 115°, n_D²⁰ = 1,4375; 1,4327. — Die bei der Darst. von V abgetrennte saure Fraktion (wahrscheinlich die zu IV gehörige Säure) lieferte, mit alkoh. HBr wie oben behandelt, nur wenig VI. Das Hauptprod. besaß Kp._{3,5} 84,5—85°, Kp._{7,63} 200° u. scheint α -Atoxy- α -methylglutarsäurediäthylester, C₁₂H₂₂O₅, zu sein. — α -Brom- α -methylglutarsäurediäthylester, C₁₀H₁₇O₄Br (nach III). VI in Bzl. mit PBr₃ bis zur beendeten HBr-Entw. erwärmt, in Eis u. Soda gegossen, ausgeäthert. Gelbes Öl. — γ -Valerolacton- γ -carbonsäureäthylester, C₈H₁₂O₄ (VII), Kp. 265°, Kp.₁₄ 142° (vgl. l. c.). Freie Säure, aus Ä.-Lg., F. 73°. — Dibrom- α -methylglutarsäureanhydrid (?), C₈H₆O₃Br₂. Aus dem Bromester mit sd. HCl (D. 1,124), halbfestes Prod. abgepreßt. Platten aus Ä.-P.Ae., F. 146—147°. (Proceed. Leeds philos. literary Soc. 2. 115—19. Juli 1930. Leeds, Univ.)

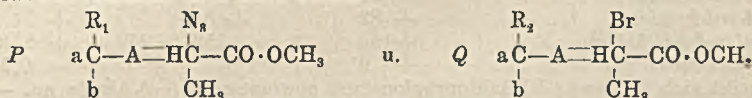
LINDENBAUM.

Julian W. Hill, *Studien über Polymerisation und Ringbildung*. VI. Adipinsäureanhydride. (V. vgl. CAROTHERS u. Mitarbeiter, C. 1930. II. 3265.) Nach den in den früheren Unters. gefundenen Regelmäßigkeiten ist zu erwarten, daß bei der Darst. des 7-gliedrigen Adipinsäureanhydrids durch Abspaltung von W. aus Adipinsäure Polymerisation erfolgt. Dies ist tatsächlich der Fall. Das von VOORMAN (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 23 [1904]. 265) u. von FARMER u. KRACOVSKI (C. 1927. I. 2645) mit F. 97—98° beschriebene Anhydrid ist ein Kettenpolymeres. Vff. erhielten aus Bzl. mikrokristalline Pulver mit zwischen 70 u. 85° liegenden FF., vom ca. 6-fachen Mol.-Gew., woraus beim Erhitzen auf 200° im Vakuum monomeres Adipinsäureanhydrid entsteht. Das Mol.-Gew. ist infolge Empfindlichkeit gegen W. sicher zu niedrig. Das Monomere gibt mit Anilin nur Adipinsäuremonoanilid, das Polymere liefert außer-

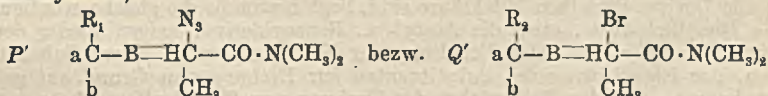
dem Dianilid u. Adipinsäure, woraus sich die Kettenstruktur ergibt. Wahrscheinlich liegt wie bei den polymeren Äthylensuccinaten eine offene Kette mit CO_2H -Gruppen an den Enden vor. — *Polymeres Adipinsäureanhydrid* ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$)_n. Durch Kochen von Adipinsäure mit Acetanhydrid. Mikrokrystallines Pulver aus Bzl. F. zwischen 70 u. 85°; bei Darst. unter sorgfältigem W.-Ausschluß 73—75°. Gibt mit sd. W. oder beim Liegen an der Luft Adipinsäure, mit Anilin Adipinsäuremonoanilid (F. 152—153°), 25% *Adipinsäuredianilid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ (Nadeln aus A., F. 240—241°) u. Adipinsäure, mit Phenol *Adipinsäurediphenylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (Tafeln aus verd. A., F. 105,5—106°). — *Monomeres Adipinsäureanhydrid*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$. Aus dem polymeren Anhydrid bei 210° u. 0,1 mm. Erstarrt bei 19° zu Tafeln, F. 22°. Kp._{0,1} 98—100°. Geht beim Erwärmen auf 100° in ca. 7 Stdn., bei 138° in ca. 2 Stdn. in das Polymere über. Polymerisation erfolgt auch beim Überführen in nicht sorgfältig getrocknete Gefäße oder bei mehrtägigem Aufbewahren. Mit Anilin entsteht *Adipinsäuremonoanilid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, F. 152—153°. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 4110—14. Okt. 1930. Wilmington [Delaware], E. I. du Pont de Nemours & Co.) OSTERTAG.

Werner Kuhn, Karl Freudenberg und Irene Wolf, *Das Drehungsvermögen konfigurativer verwandter Stoffe. X. Mitt. Über sterische Reihen.* (IX. vgl. FREUDENBERG u. LUCHS, C. 1928. II. 437.) Vgl. auch KUHN (C. 1930. I. 1099) u. KUHN u. BRAUN (C. 1930. II. 1040). Es wird das Ergebnis der Analyse beobachteter Drehungskurven beschrieben, wobei die Bedeutung u. Verwendbarkeit der Resultate zur Bearbeitung von Konfigurationsfragen besonders betont werden soll. Die folgende Arbeit enthält die Anwendung dieser Gesichtspunkte auf das spezielle vorliegende Konfigurationsproblem: Halogenfettsäuren-Alanin. — I. Lichtabsorption u. Drehungsbeitrag der N_3 -Gruppe in Azidopropionsäureester u. -dimethylamid. Nach Vergleich der Absorptionskurven (vgl. Original) besitzt sowohl der Ester wie auch das Dimethylamid bei 2900 Å eine charakterist. Absorptionsbande, der sich im Ultravioletten ein erneuter starker Anstieg der Absorption anschließt. Diese N_3 -Bande verschwindet aus dem Spektrum bei Elimination der N_3 -Gruppe u. repräsentiert nur etwa den 10⁻⁵ten Teil des gesamten opt. Absorptionsvermögens der Stoffe. In Kurven wird der empir. gefundene Drehungsverlauf bei Ester u. Dimethylamid gezeigt. Die Drehungen weisen im Innern der Azidobande eine charakterist. Anomalie auf. Der Drehungsbeitrag der Azidobande beträgt beim Ester 45%, beim Dimethylamid 23% von der Gesamtdrehung. Der Grund hierfür ist, daß die Anisotropiefaktoren (der relative Unterschied der Absorptionskoeffizienten für links u. rechtszirkulares Licht) dieser Banden besonders groß sind u. daß sich gemäß einer quantitativen Beziehung die Drehungsbeiträge der im äußersten Ultraviolet liegenden Banden größtenteils wegheben. Die Bedeutung dieser Feststellung für die Beziehungen zwischen opt. Drehung u. chem. Konst. liegt darin, daß zwar die opt. Drehung einer Verb. aufzufassen ist als Summe der Drehungsbeiträge einzelner Banden, bzw. einzelner Substituenten, daß aber dabei den schwachen u. mittelstarken, zunächst am Sichtbaren gelegenen Banden besonderes Gewicht zu geben ist. — II. Der gegenseitige Einfluß der Substituenten. Das Gesamtdrehungsvermögen ist beim Ester positiv, beim Dimethylamid sehr stark negativ, der Drehungsbeitrag der Azidobande im Sichtbaren in beiden Fällen negativ. Bei einer diametral verschiedenen Gesamtdrehung ergibt sich eine ausgeprägte u. überraschende Ähnlichkeit der Azidobeiträge. Zwar handelt es sich dabei nicht um eine Identität; die Anisotropiefaktoren sind stark verschieden, aber nicht in dem Maße wie die Gesamtdrehung. Die Gleichartigkeit der Azidobeiträge zur Drehung des Esters u. Dimethylamids bedeutet, daß die Vizinalwrkg. der Gruppen H , CH_3 , $\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$ u. H , CH_3 , $\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ auf die N_3 -Gruppe ähnlichen Charakter trägt, daß also der chem. Ähnlichkeit der Gruppen $\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$ u. $\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ auch eine Ähnlichkeit in der Vizinalwrkg. entspricht. Jedoch hat die Vertauschung von OCH_3 gegen $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Größe u. Vorzeichen der Anisotropie der Carboxylbande von Grund auf verändert. Die *Vizinalregel* lautet daher: „Die durch Abwandlung eines Substituenten hervorgerufene Drehungsänderung besteht zum größten Teil in der Änderung der Bandenanisotropie dieses Substituenten, zum geringeren Teile in einer durch die Änderung der Vizinalwrkg. hervorgerufenen Modifikation der Drehungsbeiträge der übrigen Substituenten.“ Diese Feststellung trägt anscheinend prinzipiellen Charakter u. wiederholt sich auch bei der *Chlor-* u. *Brompropionsäure*. — III. Die Halogenpropionsäuren. In weiteren Figuren werden Absorption u. Drehung von *Brompropionsäureäthylester* u. -dimethylamid wiedergegeben, desgleichen von *Chlorpropionsäuremethylester* u. -dimethylamid. — Die

Abtrennung der Bromidbande ist beim Ester mit Schwierigkeit verbunden, beim Dimethylamid noch schwieriger. Die Absorptionskoeffizienten sind hier um etwa eine Zehnerpotenz höher als beim Ester u. es erscheint wahrscheinlich, daß die $\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe in den Spektralgebieten, wo das Absorptionsmaximum des Br zu erwarten wäre, selber schon ebenso stark wie dieses absorbiert. Dementsprechend ist eine Abspaltung des Drehungsanteils der Br-Gruppe nicht sicher durchführbar. Ähnlich liegen die Absorptions- u. Drehungsverhältnisse bei der Chlorpropionsäure u. ihrem Dimethylamid. — Die positiv drehenden Ester von Cl- u. Br-Propionsäure sind als konfiguratv verwandt zu betrachten. — Bromid- bzw. Chloridbande liegt bei den Estern fast an derselben Stelle im Spektrum; diese Halogenbanden liefern Drehungsbeiträge von gleichem Vorzeichen, so daß hier sogar die Eigenanisotropie des Substituenten selbst bei Vertauschung Cl gegen Br erhalten bleibt. Bei der Jodpropionsäure hingegen besitzt die Jodidbande sowohl beim Ester wie beim Dimethylamid einen fast vollständig verschwindenden Anisotropiefaktor. — Beim Übergang von Brom- bzw. Chlorpropionsäureester zum -dimethylamid halten auf, bzw. kompensieren die positiven Cl- u. Br-Beiträge den von der $\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe zunächst bewirkten Anstieg zu negativen Drehungswerten. Aus den Kurven kann somit eine qualitative Bestätigung der Vizinalregel entnommen werden. — Wenn die Vizinalregel ein exaktes Gesetz u. die Vizinalwrkkg. von Cl, Br u. N_3 unter sich ident. wären, so müßten die $\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ - bzw. die $\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Beiträge zur Drehung bei den entsprechend konfigurierten Halogen- u. Azidopropionsäurederivv. unter sich übereinstimmen. Die Esterbeiträge sind unter sich gar nicht ident., aber sämtlich von den $\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Beiträgen in übereinstimmendem Sinne entfernt. Bei auch nur näherungsweise Gültigkeit der Vizinalregel ist zu schließen, daß die negativ drehenden Dimethylamide der Halogen- u. Azidopropionsäuren einander konfiguratv entsprechen. — IV. Der opt. Verschiebungssatz u. die Superposition. 1. Der opt. Verschiebungssatz. Ein Verf. der Konfigurationsermittlung ist der Vergleich ster. Reihen. Aus zwei Verbb.



werden unter Erhaltung der Konfiguration analoge Derivv. hergestellt (aus dem Ester das Dimethylamid):



Das Prinzip des Vergleichs ster. Reihen besteht darin, daß die Konfiguration von P u. Q als gleichartig angenommen wird, wenn die Drehungsunterschiede von P' u. P, bzw. Q' u. Q in der Richtung übereinstimmen. Da es sich nicht um eine exakte Gleichheit der Vizinalwrkkg. handeln kann, ist nicht eine Identität der betrachteten Drehungsunterschiede, sondern nur eine Übereinstimmung in Vorzeichen u. Größenordnung zu erwarten. Unter ähnlichen Gesichtspunkten kann der Einfluß von Lösungsm., Salzzusätzen, Temp. etc. auf das Drehungsvermögen betrachtet werden. — Für die Durchführung einer Konfigurationsermittlung ist es wesentlich, daß die Gruppe oder Gruppen, die wesentliche Beiträge zum Drehungsvermögen liefern, bei beiden zu vergleichenden Verbb. vorhanden sind. Die Methode ist nur für sehr nahe verwandte Stoffe verwendbar. — 2. Vizinalwrkkg. von Substituenten, die erst in größerer Entfernung vom akt. Zentrum Unterschiede aufweisen; die opt. Superposition. Es decken sich chem. Ähnlichkeit u. Ähnlichkeit der vizinalen Wrkkg. Es kommt dabei auf den dem akt. Zentrum benachbarten Teil des Substituenten an, denn auch die Eigenanisotropie einer Gruppe wird nur dann merklich, wenn sie in unmittelbarer Nähe des asymm. Zentrums angebracht ist. — Die opt. Superposition, die mit der Vizinalregel sehr eng zusammenhängen dürfte, ist kein Gesetz, sondern eine Näherung u. besagt: Wenn eine Verb. zwei opt. akt. C-Atome enthält, so ist die beobachtbare Drehung die Summe bzw. Differenz $\alpha_1 \pm \alpha_2$ von zwei Drehungsbeiträgen, von denen das Vorzeichen von α_1 nur von der Konfiguration des ersten, α_2 nur von der des zweiten C-Atoms abhängt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2367—79. 15/10. 1930. Heidelberg, Univ.)

BUSCH.

Karl Freudenberg, Werner Kuhn und Ilse Bumann, *Die Konfiguration der Halogenpropionsäure und des Alanins*. XI. Mitt. *Über sterische Reihen*. (X. Mitt. vgl. vorst. Ref.) (Teilweise mitbearbeitet von Irene Wolf, E. Knopf u. F. Sohns.) Der opt. Verschiebungssatz kann nach den Erfahrungen etwa folgendermaßen formuliert werden: Derivv. α -substituierter Fettsäuren oder andere Verb. mit einem Asymmetriczentrum, die unter sich analog sind, keine beweglichen H-Atome besitzen u. ohne Lösungsm. beobachtet werden können, erleiden eine gleichsinnige Veränderung ihrer Drehung, wenn einander entsprechende Substituenten des asymm. Atoms dergestalt im gleichen Sinne abgewandelt werden, daß eine große Drehungsänderung verursacht wird. — Man wird nicht allzu oft Vers.-Bedingungen von solcher Zuverlässigkeit finden, daß jeder Zweifel auszuschließen ist. Nicht erfüllt sind die Bedingungen z. B. bei LEITHE (C. 1930. II. 411) beim Vergleich von *Nicotin* mit *Laudanosin*, LUTZ u. JIRGENSONS (C. 1930. I. 1765) bei Zuordnung *N-phenylierter Aminosäuren* zu den gewöhnlichen Aminosäuren u. EMDE (C. 1929. II. 728) bei Konfigurationsbest. der *Ephedrine*. — Der opt. Verschiebungssatz konnte in der IX. Mitt. (l. c.) gestützt u. in vorst. Arbeit theoret. begründet werden. — *Azidopropionsäure* läßt sich ohne die Gefahr der WALDENSchen Umkehrung in *Alanin* verwandeln, u. zwar entsteht natürliches (+)-Alanin aus der (—)-Azidopropionsäure. — Über die ster. Zusammengehörigkeit der nachstehenden Säuren besteht kein Zweifel; sie gehören sämtlich der d-Reihe an. In der Tabelle sind die Werte für $[M]_{578}^{20}$ angegeben:

	Methylester	Chlorid	Dimethylamid
(+)-Azidopropionsäure	+ 24	— 66	—259
(-)-Chlorpropionsäure	+ 34	— 5	— 82
(-)-Brompropionsäure	+ 92	+ 46	—159
(+)-Jodpropionsäure	+208	+119	— 14
Benzoyl-d-milchsäure	— 37	—127	stark negativ
Acetyl-d-milchsäure	+ 82	+ 54	+ 31
Toluolsulfo-d-milchsäure	+133	+152 ($t=35$)	+ 53 ($t=30$)
d-(—)-Milchsäure	+ 9	—	+ 0,7

Ihnen reiht sich das aus (+)-Azidopropionsäure gewonnene d-(—)-Alanin an. — Bei der Acetyl-, Benzoyl- u. Toluolsulfoverb. der d-(—)-Milchsäure ist die Linksverschiebung vom Ester zum Chlorid oder vom Ester zum Dimethylamid sehr ausgeprägt; da sie alle Derivv. derselben Milchsäure sind, liegt bestimmt die gleiche Konfiguration vor. — Die Milchsäure-, etwa die Acetyl- u. Benzoylderivv., zeigen wieder deutlich, wie durch Eingriffe, die unter Erhaltung der Konfiguration an einem Substituenten erfolgen, der Eigenbeitrag des Substituenten zur Drehung von Grund auf geändert werden kann. — In der Reihenfolge der Drehung von Toluolsulfomilchsäureester u. -chlorid zeigt sich eine Unregelmäßigkeit. — Nachdem der opt. Verschiebungssatz durch die Vizinalregel eine theoret. Unterlage erhalten hat, gewinnen die früheren auf ihn gestützten Ableitungen an Sicherheit. Die konfigurative Beziehung der (—)-Mandelsäure zur d-(+)-Weinsäure u. damit auch zur d-(+)-Äpfelsäure u. d-(—)-Milchsäure (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 47 [1914]. 2027) kann heute als erwiesen gelten.

Versuche. (—)- α -Azidopropionsäure gibt mit SOCl_2 das α -Azidopropionylchlorid; Kp_{13} 46—47°, $[\alpha]_{578} = +49,9^\circ$. — α -Azidopropionsäuremethylester, aus der Säure + Diazomethan in Ä. bei —15°; Kp_{13} 53°, $[\alpha]_{578} = -18,35^\circ$. Drehwert ändert sich nicht bei wiederholter Dest. Entsteht auch aus dem Säurechlorid mit CH_3OH . — α -Azidopropionsäureäthylester, aus Säure + Diazoäthan; Kp_{12} 62—63°, $[\alpha]_{578} = -18,69^\circ$. — α -Azidopropionsäurepropylester, aus dem Chlorid bei —15° + absol. Propylalkohol; Kp_{35} 82°, $[\alpha]_{578} = -20,68^\circ$. — α -Azidopropionsäuredimethylamid $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ON}_2$, aus dem Chlorid + Dimethylamin in Ä. bei —15°; Kp_2 80°, $[\alpha]_{578} = +182^\circ$. — α -Azidopropionsäurediäthylamid, Bldg. mit Diäthylamin; Kp_2 93—94°, $[\alpha]_{578} = +180,8^\circ$. — l-Alaninmethylester, aus natürlichem l-(+)-Alanin mit absol. CH_3OH + HCl bei 0°, dann auf sd. W.-Bad; Kp_{12} 35—36°. — Gibt bei —15° in absol. Ä. mit Essigsäureanhydrid Acetyl-l-alaninmethylester $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$; Kp_2 88—90°, Nadeln, F. 45°; $[\alpha]_{578} = -54,46^\circ$ (im überschmolzenen Zustand gemessen, enthält vielleicht Racemat). — Acetyl-l-alanindimethylamid $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, aus dem Acetylmethylester + Dimethylamin im Rohr bei 60°; Kp_2 110°, Nadeln, F. 88—92° (unscharf), $[\alpha]_{578} = -29,01^\circ$ (in A.), $[\alpha]_{578}^{90} = -19,9^\circ$, $[\alpha]_{578}^{41} = -23,8^\circ$ (im überschmolzenen Zustand). — l-(—)-Azido-

propionsäuredimethylamid gibt mit Al-Amalgam in Ä. *l*-(+)-*Alanindimethylamid*; Kp._{0.2} 64—66°, $[\alpha]_D = +14,0^\circ$; zieht leicht W. oder CO₂ an; fraglich, ob einheitlich. Gibt mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin *l*-(+)-*Acetylalanindimethylamid* C₇H₁₄O₂N₂; Kp._{0.2} 110°, F. 88—90°; opt. einheitlich; $[\alpha]_D^{18} = -58,7^\circ$ (in A.), $[\alpha]_{90,578}^{90} = -46,8^\circ$, $[\alpha]_D^{41,578} = -56,61^\circ$ (überschmolzen). — *l*-(—)-*Azidopropionsäureäthylester* gibt bei der Red. in analoger Weise *l*-(—)-*Alaninäthylester* C₅H₁₁O₂N; $[\alpha]_D = -2,1^\circ$. — *l*-(+)-*Benzoylalaninäthylester*, aus dem Ester + Pyridin u. C₆H₅COCl; F. 100—101°, $[\alpha]_{17,18} = +39,3 \pm 0,3^\circ$ (in Acetylentetrachlorid), $[\alpha]_{578}^{18} = +40,6^\circ$ (3%₀ ig. Lsg. in Acetylentetrachlorid), $[\alpha]_{578}^{20} = +5,89^\circ$ (in Pyridin). Dieselbe aus Alanin hergestellte Substanz gibt $[\alpha]_{578}^{20} = +44,7^\circ$ (in Acetylentetrachlorid); + 5,2° (in Pyridin), F. 97—98°. — *α*-*Brompropionsäuredimethylamid* C₅H₁₀ONBr, aus *α*-Brompropionsäurechlorid aus (—)-Brompropionsäure in absol. Ä. bei —18° mit Dimethylamin; Dest. u. jede Erwärmung wirkt racemisierend; $[\alpha]_{578} = +86,08^\circ$, $[M]_{578} = +159,12^\circ$. — (—)-*Chlorpropionsäure*, aus dem rac. Ester + 5%₀ ig. NaOH; Kp.₁₆ 89°. — Gibt mit Cinchonin in W. bei 45° das Salz, aus dem die Säure in Freiheit gesetzt u. dest. wird; $[\alpha]_{578} = -15,4^\circ$. — *Chlorid der (—)-Chlorpropionsäure*, aus der Säure + SOCl₂ bei 80°; Kp.₉₀ 50—53°; $[\alpha]_{578} = +4,1^\circ$. — (—)-*Chlorpropionsäuremethylester*, aus dem Chlorid + CH₃OH; Kp.₁₁₀ 80—82°, $[\alpha]_{589} = -27,8^\circ$. — Gibt mit Diazomethan in Hexan einen Ester mit nahezu gleichem Drehungsvermögen; der *Propylester* dreht niedriger als der *Methylester*. — *Dimethylamid der (—)-Chlorpropionsäure*, aus dem Chlorid mit Dimethylamin; Kp.₁₀ 89°, $[\alpha]_{589} = +60,4^\circ$. — *α*-*Jodpropionsäure*, die akt., rechtsdrehende Säure gibt mit SOCl₂ bei 40—100° *α*-*Jodpropionylchlorid*, Kp.₁₂ 44—45°, $[\alpha]_{578} = +54,34^\circ$, $[M]_{578} = +118,7^\circ$. — *α*-*Jodpropionsäuremethylester*, aus der Säure mit Diazomethan in Hexan (in absol. äther. Lsg. Racemisierung; Dest. bewirkt Racemisierung; $[\alpha]_{578} = +97,31^\circ$; $[M]_{578} = +208,24^\circ$; $[\alpha]_{578} = +87,50^\circ$ (in Hexan). — *α*-*Jodpropionsäuredimethylamid*, C₆H₁₀ONJ, aus (+)-Säure über das Chlorid mit Dimethylamin bei —15°; Kp.₂ 67°; $[\alpha]_{578} = -5,66^\circ$; —6,08°; $[\alpha]_{578} = -10,8^\circ$ (in Hexan). — Cyanessigester gibt in absol. A. + Na + Dimethylsulfat *α*-*Cyanpropionester*; Kp.₂ 58 bis 60°. — Gibt in Ä. mit wss. NaOH *α*-*Cyanpropionsäure*, C₃H₅O₂N; Kp.₂ 115°; farblose Fl., stark sauer. Versz. zur Spaltung führten im günstigsten Falle mit Brucin zu einer Säure von $[\alpha]_D = +1,9^\circ$ (5780 Å); war nach 10 Stdn. völlig racemisiert. — *α*-*Cyanpropionsäurechlorid*, Bldg. mit SOCl₂; Kp.₂₅ 68°. — *α*-*Cyanpropionsäuremethylester*, Kp.₁₂ 80°. — *α*-*Cyanpropionsäuredimethylamid*, aus dem Chlorid in Ä. mit Dimethylamin bei +15°; Kp.₂ 84°. — *Toluolsulfonyl-d* (—)-*milchsäuremethylester*, aus d-Milchsäuremethylester ($[\alpha] = +8,7^\circ$) mit Toluolsulfochlorid u. Pyridin; $[\alpha]_{578}^{20} = +51,64^\circ$. — *Milchsäuredimethylamid*, aus Methylacetat + Dimethylamin im Rohr bei 70°; Kp.₁ 78°. — Aus rechtsdrehendem Methylacetat gewonnenes Dimethylamid hat eine spezif. Drehung von —0,6°. Das *Benzoat des Racemats* hat F. 106°, der akt. *Form*. F. 130°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2380—90. 15/10. 1930. Heidelberg, Univ.) BUSCH.

Gakuji Takahashi und Tokuzo Yaginuma, *Physikochemische Untersuchungen über Aminosäuren*. III. Mitt. *Über Anwendungen des Polarisationmikroskops in der Chemie. Krystallkonstanten der sechs l-Leucinerchlorhydrate*. Bildet zusammen mit der IV.—VI. Mitt. (s. folgendes Ref.) eine ausführlichere Wiedergabe der C. 1930. II. 1690 referierten Arbeit. Nachzutragen ist folgendes: Sämtliche Salze krystallisieren rhomb.-biphenoid. u. sind rechtsdrehend. *Methylesterhydrochlorid*. *α*-Form, F. 118°, *β*-Form, F. 148°. Die *β*-Form geht bei Zimmertemp., namentlich in feuchtem Zustand, sehr schnell in die *α*-Form über. *Äthylesterhydrochlorid*. *α*-Form, F. 119°, *β*-Form, F. 134°. *Propylesterhydrochlorid*. *α*-Form, F. 108°, *β*-Form, F. 136°. Umwandlungspunkt 2,5°; hier ist im Gegensatz zum Methyl- u. Äthylesterhydrochlorid die höherschm. Form bei Zimmertemp. beständig. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 370 B—72 B. Sept. 1930.) OSTERTAG.

Tokuzo Yaginuma, *Physikochemische Untersuchungen über Aminosäuren*. IV., V. u VI. (III. vgl. vorst. Ref.) Der Inhalt der Arbeiten ist im vorst. Ref. wiedergegeben. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 372 B—74 B. 374 B—75 B. 376 B—77 B. Sept. 1930.) OSTERTAG.

F. Polak und A. Tychowski, *Beiträge zur Chemie der Stärke, vom diastatischen Standpunkt aus betrachtet*. (Vgl. SYNIEWSKI, C. 1925. I. 1486.) Es sollte aufgeklärt werden, ob der Maltose liefernde Stärkeanteil (bei der Hydrolyse mit Gerstenauszug) nur lose im Stärkemol. vorliege, oder ob er direkt chem. gebunden sei. Sobald es gelingen würde, Stärke derart aufzuspalten, daß ihre Teilprodd. verschiedene Maltosemengen ergeben, so wäre das Problem zugunsten der ersten Annahme gelöst. Die

nach Vorschrift SHERMANN'S u. BAKERS (Journ. Amer. chem. Soc. 38 [1916]. 1885) auszuführende Methode zur Amylosebereitung stellt einen solchen Vorgang dar: In der abgeschleuderten Lsg. findet sich eine Substanz, die durch α -Diastase vollständig zu Maltose hydrolysiert wird, wobei etwa 10% auf Stärke gerechnet, Amylose erhalten werden, während als Prod. unmittelbarer Verzuckerung von Stärke etwa 66% Maltose resultiert, was auf größere Mengen des Maltose ergebenden Komplexteils im Stärkemol. schließen läßt. Um größere Mengen Amylose zu erhalten, wurde, nach obiger Methode, aus der klar abgeschleuderten Lsg. die Amylose mit A. gefällt u. im Vakuum getrocknet. Das Prod. (weißes Pulver) ist unl. in W. u. wird erst durch Erhitzen mit 100 Th. W. auf 135° im Autoklaven gelöst; die Lsg. wird nach 1—2 Stdn. trübe u. das langsam ausgeschiedene Reversionsprod. geht beim Kochen mit W. nicht mehr in Lsg. Auch ohne A.-Fällung wurden aus der abgeschleuderten Lsg. Abscheidungen von Reversionsprodd. wahrgenommen, die aber in h. W. ll. waren. Die schwere Löslichkeit der durch A.-Fällung isolierten u. getrockneten Substanz lieferte sehr gute Dienste beim Fraktionieren der Stärkekomponten u. bewies, daß die Stärke tatsächlich aus zwei verschiedenen, miteinander chem. nicht verbundenen Komponenten besteht: Dem *Amylopektin* u. der *Amylose*. Ersteres wird durch Erhitzen im Autoklaven zum nichtreduzierenden Grenzdextrin I (nur durch β -Diastase spaltbar) abgebaut; β -Diastase spaltet es zum reduzierenden Grenzdextrin I (nur sehr schwer weiter spaltbar). *Amylose* ist sowohl durch α - wie durch β -Diastase spaltbar zu Maltose bzw. Grenzdextrin II, daß (nur) durch α -Diastase zu Maltose abgebaut wird. Im *Amylopektin* ist als Grundstein das aus 6 Maltosemoll. bestehende reduzierende Grenzdextrin I anzunehmen. Als Grundstein der *Amylose* ist das Grenzdextrin II, mit dem dreifachen Mol.-Gew. der Maltose, aufzufassen. Nach den Versuchsergebnissen ergibt der ganze Stärkekomp. etwa 70% Maltose, also etwa ebensoviel, wie bei der direkten Stärkehydrolyse mit α -Diastase zu erhalten sind. (Biochem. Ztschr. 214. 216—28. 1929.) SCHÖNFELD.

S. Malowan, *Strukturchemie der Cellulose*. Besprechung der neueren Auffassungen der *Cellulosestruktur*. (Nitrocellulose 1. 58—60. Mai 1930. Berlin.) KRÜGER.

W. N. Haworth, **E. L. Hirst** und **H. A. Thomas**, *Die Existenz von Cellobioseren in Cellulose*. Die Ansicht, daß Cellobiose in Cellulose vorgebildet ist, wird durch einige Beobachtungen der Vf. gestützt. Wenn Cellulose bei sehr milden Bedingungen u. niedriger Temp. völlig methyliert wird, so läßt sich Diacetylhexamethylcellobiose erhalten, das leicht in krystallines Heptamethyl- β -methylcellobiosid übergeführt wird. Es erscheint ausgeschlossen, daß die Cellobiose als Prod. einer Rk. auftritt. Die Ausbeute an krystallinem β -Cellobiosid ist gleich der an Cellobioseoktaacetat bei direkter Acetolyse der Cellulose. (Nature 126. 438. 20/8. 1930. Edgbaston, Birmingham, Univ.) LORENZ.

H. Mark und **G. v. Susich**, *Röntgenographische Untersuchung an Methylcellulose*. Durch Fokussierungsaufnahmen mit monochromat. Strahlung wird nachgewiesen, daß die von HESS u. TROGUS (C. 1929. II. 1912) zur Berechnung des Elementarkörpers der *Methylcellulose* benutzten inneren Interferenzen von der Bremsstrahlung herrühren. Schwenkaufnahmen ergeben für die Faserperiode der *Methylcellulose* als wahrscheinlichsten Wert $10,3 \pm 0,2$ Å. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 9. 157—59. Juli 1930. Ludwigshafen a. Rh., Hauptlab. d. I. G. Farbenindustrie A.-G.) KRÜGER.

K. Hess und **C. Trögus**, *Zur Kenntnis des Röntgenfaserdiagrammes von Trimethylcellulose und von Triacetylcellulose*. II. (I. vgl. C. 1929. II. 1912; vgl. auch MARK u. v. SUSICH, vorst. Ref.) Bei Unters. von *Trimethylcellulose* unter Anwendung streng monochromat. Strahlung wurden die früher bei Ni-gefiltrater Cu-Strahlung aufgetretenen äquatorialen Interferenzen A_0 u. A_1 nicht sicher beobachtet, diese werden also wahrscheinlich durch Bremsstrahlen verursacht. Schräg- u. Schwenkaufnahmen ergeben, daß die auch für zahlreiche andere Celluloseester typ. breiten meridialen Reflexe zur Best. der Faserperiode ungeeignet sind. Einige Argumente weisen bei *Methylcellulose* auf eine größere Faserperiode als $10,3$ Å hin. Bei mittels verbesserter Darst. gewonnener faseriger *Triacetylcellulose* II läßt sich die komplexe Natur der meridialen Reflexe eindeutig nachweisen; aus den meridialen Reflexen abgeleiteter Mindestwert der Faserperiode $10,7 \pm 0,1$ Å in Übereinstimmung mit dem durch Best. aus den Schichtlinienprodd. erhaltenen Wert. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 9. 160—68. Juli 1930.) KRÜ.

Alfons Klemenc, *Zur Kenntnis der Harnstoffbildung in dem System Kohlenensäure-Ammoniak beziehungsweise Kohlenoxydsulfid-Ammoniak. (Grundlagen zu einem technischen Prozeß im letzteren System.)* (Vgl. C. 1930. II. 2692.) Der Vf. teilt zuerst theoret.

Überlegungen an der Bldg. des Harnstoffs aus CO_2 u. NH_3 (altes Verf.) mit, welche für den Prozeß von Geltung sein werden. Weiter beschreibt er dann einen zweiten Weg zur Harnstoffgewinnung, der über das Ammoniumthiocarbaminat führt, welches aus COS u. NH_3 entsteht. Die für diesen Vorgang noch notwendigen Gleichungen für die freien Energien zweier Rkk. leitet er ab, u. zwar für Ammoniumhydrosulfid u. Ammoniumthiocarbaminat. Dabei zeigt er, daß theoret. die Ausbeute an Harnstoff mehr als zweimal höher ist als nach dem alten Verf., ebenso ist die Geschwindigkeit viel höher als nach dem alten Verf. Ein weiterer Vorteil ist der, daß der dabei gewonnene Harnstoff vollständig rein ist. Der bei dem Vorgang als H_2S entweichende S konnte wieder in den Prozeß eingeführt werden. — Im experimentellen Teil teilt der Vf. Unterss. über das Gleichgewicht $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{S} \rightleftharpoons \text{COS}$ mit, welche auch vorhandene Messungen zur Best. der Gleichgewichtskonstanten bestätigen. Als Grundlage seiner theoret. Berechnungen bestimmt er bei vier Temp. die Dissoziationsdrucke des Ammoniumthiocarbaminats nach verschiedenen Methoden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 191. 246—81. 2/8. 1930. Wien, Univ., I. Chem. Lab., Anorgan. Abt.) FAB.

R. Cornubert und Chr. Borrel, Beitrag zur Kenntnis der Konstitution der Cyclanone. III. Anomale Kondensation des Dihydrocamphorons und Benzaldehyds. (II. vgl. C. 1930. I. 3547.) Kurzes Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. 1929. I. 2635 unten. Nachzutragen ist: Vf. haben α -Isopropylcyclopentanon nach dem NH_2Na -Verf. methyliert. Es scheint ausschließlich α, α -Methylisopropylcyclopentanon zu entstehen. Das Benzylidenderiv. dieses Ketons erwies sich als nicht ident. mit der aus α -Methyl- α' -isopropylcyclopentanon (Dihydrocamphoron) u. Benzaldehyd durch anomale Kondensation gebildeten Benzylidenverb. von F. 61,5° (kurzes Ref.). Über die Konst. der letzteren, für welche sich mehrere Möglichkeiten bieten, läßt sich noch nichts Sicheres aussagen.

Versuche. α -Isopropylidencyclopentanon. Vorschrift von VAVON u. APCHIE (C. 1928. II. 981) verbessert. Lsg. von 125 g Aceton u. 30 g NaOH in 500 ccm W. mit 50 g Cyclopentanon versetzen, 10 Stdn. schütteln, mit 200—300 ccm W. verd., mit Eg. ansäuern, mit Bzl. erschöpfen, Extrakt mit Soda waschen usw. Ausbeute 26—27 g. $K_{p,2}$ 80—82°. — α -Isopropylcyclopentanon. Durch Hydrierung des vorigen in A. mit Ni-Katalysator (vgl. II. Mitt.) bei 60°. Nach Reinigung über das Semicarbazon $K_{p,10}$ 86°, $D_{15,5}$ 0,9044, $n_D^{15,5}$ = 1,4451, M_D = 37,08 (ber. 36,96). — Methylierung des Ketons in Ä. durch Umsatz mit der berechneten Menge NH_2Na (ziemlich heftige Rk.), Zusatz von CH_3J u. 3—4-std. Kochen, dann wie üblich. Erhalten ein Gemisch von $K_{p,88}$ 106 bis 110°, weiter zerlegt in die Fraktionen 79—81, 81—83 u. 83—89°. Jede derselben fraktioniert mit Semicarbazid in verd. A. behandelt (Näheres vgl. Original), Prodd. von benachbarten FF. umkrystallisiert. Schließlich erhalten: 1. α -Isopropylcyclopentanon-semicarbazon, F. 190—196° (je nach Erhitzen). 2. α, α -Methylisopropylcyclopentanon-semicarbazon, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ON}_3$, F. 170—172°. Aus diesem mit 10%ig. H_2SO_4 : α, α -Methylisopropylcyclopentanon, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$, bewegliche, stark campherartig riechende Fl., $K_{p,15}$ 97,5°, $D_{15,5}$ 0,9067, $n_D^{15,5}$ = 1,4495, M_D = 41,46 (ber. 41,57). — Benzylidenderiv., $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$. Gemisch mit 1 Mol. Benzaldehyd bei —15° mit HCl sättigen, nach 48 Stdn. wie üblich. $K_{p,2}$ 208—209°, sehr viscos, aus A., F. 61°. Gemisch mit der fraglichen Benzylidenverb. (F. 61,5°) zeigte F. 46—47°. — α -Isopropylcyclopentanon lieferte, wie vorst. mit Benzaldehyd kondensiert, nur viscose Prodd. (Bull. Soc. chim. France [4] 47. 958—66. Sept. 1930. Nancy, Fac. des Sc.)

LINDENBAUM.

S. C. J. Olivier, Über eine Parallelität zwischen der Beweglichkeit des Wasserstoffs im Benzolring und der des Chlors in der Seitenkette. III. (II. vgl. C. 1930. II. 721.) Die früher aufgestellte Regel, daß ein Substituent im Bzl. die Beweglichkeit des Ringwasserstoffs u. die Reaktivität des Chlors in der Seitenkette gleichartig beeinflußt, wird für die Substituenten $-\text{CONH}_2$ u. $-\text{CN}$ bewiesen. CONH_2 dirigiert bekanntlich meta (TAVERNE, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 16 [1897]. 253); ebenso ergibt sich, daß die Hydrolysegeschwindigkeit des m-Chlormethylbenzamids größer ist (K_{50} = 0,000 203; K_{50} = 0,000 077) als die der p-Verb. (K_{50} = 0,000 146; K_{50} = 0,000 055); die o-Verb. reagiert anomal. Die Nitrilgruppe dirigiert nach FLÜRSCHHEIM u. HOLMES (C. 1928. II. 2460, bei der Nitrierung von Benzonitril) zu 88% nach meta. Die Hydrolysekonstanten der 3 Cyanbenzylchloride sind entsprechend bei 60 u. 50° für die m-Verb. 0,000 062 bzw. 0,000 0237, für die p-Verb. 0,000 058 bzw. 0,000 0214; für die o-Verb. 0,000 049 bzw. 0,000 0181. — Der Vergleich mit den Chlormethylbenzoesäuren ergibt, daß CN negativer, CONH_2 positiver ist als das Carboxyl. Weiterhin zeigt sich, daß für die negativen Reste CN u. NO_2 der Effekt von der Stellung ziemlich wenig abhängt,

u. daß die charakterist. Wrkg. der Substituenten sich mit steigender Temp. verwischt; die Konstanten nähern sich dem für das unsubstituierte Benzylchlorid geltenden Wert. — *m*- u. *p*-Cyanbenzylchlorid wurden nach den früheren Angaben (C. 1923. III. 1641) dargestellt, *p*-Chlormethylbenzamid nach MELLINGHOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22 [1889]. 3211) — es zeigte F. 181—182°, aus A. — Die *m*-Verb. nach REINGLASS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24 [1891], 2417; F. 129,5—130°). Das bisher unbekannte *o*-Cyanbenzylchlorid, C_6H_5NCl , wurde aus *o*-Toluidin analog den Isomeren dargestellt; F. 59,5—60,5°. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49. 996—1001. 15/10. 1930. Wageningen.)

BERGMANN.

L. Bert und M. Raynaud, *Über eine Synthese des Propenylbenzols*. Obwohl das Cl des ω -Chlorallylbenzols (BERT, C. 1925. II. 1271) wenig beweglich ist, reagiert die Verb. leicht mit Na schon bei Raumtemp. Entsprechend den Unters. von KIRRMANN (C. 1926. I. 1960) über die Einw. von Na auf die Bromäthylene, hofften Vff. Allylbenzol, echtes Phenylpropin u. Dibenzylerythren zu erhalten. Es entstand jedoch keiner von diesen KW-stoffen, sondern neben hochsd. ungesätt. KW-stoffen u. undestillierbaren Rückständen eine beträchtliche Menge Propenylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ (Dibromid, Nadeln aus A., F. 66°; Oxydation zu Benzoesäure usw.). — 4 Atome Na in sd. Toluol fein verteilen, bei ca. 110° unter Rühren 1 Mol. ω -Chlorallylbenzol eintropfen (starkes Kochen, keine Gasentw.), noch 1 Stde. kochen, weiter wie üblich. Das Prod. fällt alkoh. $AgNO_3$ nicht, enthält also kein echtes Acetylen. Das erhaltene Propenylbenzol (Kp.₁₃ 74°) wird durch NH_2Na in Toluol bei 110° nicht verändert, enthält also auch kein β -Phenylpropin, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CH_3$ (vgl. BOURGUEL, C. 1925. II. 715). Wie sich das Propenylbenzol bei obiger Rk. bildet, läßt sich noch nicht sagen. Jedenfalls ist es nach diesem Verf. bequemer u. billiger erhältlich als nach dem kürzlich von BERT u. ANGLADE (C. 1930. I. 41) mitgeteilten. (Compt. rend. Acad. Sciences 191. 454—55. 15/9. 1930.)

LINDENBAUM.

L. Bert, *Über eine neue Synthese des Phenylpropargylalkohols und seiner im Kern substituierten Homologen*. (Vgl. C. 1930. II. 2376 u. vorst. Ref.) Zur besseren Darst. dieses bisher schwer zugänglichen Alkohols ist Vf. zuerst von den Cinnamylalkyläthern (l. c.) ausgegangen. Er wollte den Dibromiden derselben mittels alkoh. KOH 2 HBr entziehen u. die zu erwartenden Äther $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CH_2 \cdot OR$ auf dem l. c. beschriebenen Wege in den Alkohol überführen. Diese Absicht scheiterte jedoch an der außerordentlichen Stabilität des der Gruppe $CH_2 \cdot OR$ benachbarten Br. Um sein Ziel zu erreichen, mußte Vf. bis zum Cinnamylacetatdibromid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, vorgehen, welches sich aus Cinnamylacetat (l. c.) u. Br quantitativ bildet. Wird dasselbe mit alkoh. KOH behandelt, so werden zugleich 2 HBr u. das Acetyl eliminiert unter Bldg. von 66% Phenylpropargylalkohol, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CH_2 \cdot OH$. Da Cinnamylacetat ein Handelsprod. ist, ist Phenylpropargylalkohol nunmehr leicht zugänglich. (Compt. rend. Acad. Sciences 191. 493—95. 22/9. 1930.)

LINDENBAUM.

Lee Irvin Smith und Axel P. Lund, *Untersuchungen über die Polymethylbenzole*. IV. Die Darstellung und physikalischen Eigenschaften von reinem Pseudocumol. (III. vgl. MACDOUGALL, C. 1930. II. 1218.) 4-Jod-1,3-dimethylbenzol, aus 1,3,4-Xylidin (4-Amino-1,3-dimethylbenzol), Kp.₁₃ 111°, durch Diazotieren u. Behandeln mit KJ-Lsg., Kp.₅ 105 bis 106°, Kp.₁₀₋₁₂ 108—110°, Kp.₂₃₋₃₀ 124—126°. Behandeln der Mg-Verb. mit $(CH_3)_2SO_4$ liefert neben *m*-Xylol das Pseudocumol (1,3,4-Trimethylbenzol), Kp.₂₂ 68,0°. Die Dampfdrucke wurden von 40—165° gemessen u. in einer Kurve verzeichnet, wobei die Kpp. stets höher lagen als die von WORINGER (Ztschr. physikal. Chem. 34 [1900]. 263) angegebenen u. die Differenz mit WORINGER bei den höheren Drucken geringer war als bei den niedrigeren. Aus der Dampfdruckgleichung errechnet sich der Kp.₇₆₀ zu 169,34° u. durch Extrapolation aus der Dampfdruckkurve zu 169,1°. Der Gefrierpunkt von Pseudocumol ist $-45,00 \pm 0,05^\circ$, korrr., der Brechungsindex n_D^{24} 1,5032. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 4144—50. Okt. 1930. Minneapolis, Univ. of Minn.) BEHR.

I. S. Ioffe und R. M. Metrikina, *Untersuchungen über die Konstitution des Anilinschwarz*. I. Die Umsetzung des Emeraldins und Nigranilins mit Aminen. Ein Vers. das Nigranilin nach GREEN u. WOLFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 46 [1913]. 33) anstatt mit salzsaurem Anilin mit Amidosulfosäuren umzusetzen, um so lösliche, definierte Deriv. des Anilinschwarz zu erhalten, verlief negativ. Weder mit Sulfanilsäure, Metanilsäure, noch mit FREUNDSCHE Säure (α -Naphthylamin-3,6-disulfosäure) konnte eine Rk. beobachtet werden. Bei gemäßigter Oxydation des Nigranilins allein entstehen in Alkali lösliche Prodd., welche eine Gewichtsabnahme des unl. Teiles bewirken, während andererseits bei der Oxydation des salzsauren Anilins unl. Prodd. entstehen.

Bei der gemeinsamen Oxydation eines Gemisches an Nigranilin u. Anilinhydrochlorid entsteht eine Gewichtszunahme der unl. Teile, welche sich als abhängig vom Verhältnis der drei Komponenten erweist u. somit keine Schlüsse auf die Konst. des Anilinschwarz zuläßt, wie GREEN u. WOLFF (l. c.) sie gezogen haben. Vielmehr ist die Gewichtszunahme, wie in Reihenverss. gezeigt werden konnte, eine algebraische Summe der Wrkg. des Oxydationsmittels auf Nigranilin u. Anilin getrennt. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 1101—14. 1930.)

TAUBE.

I. S. Ioffe und R. M. Metrikina, *Untersuchungen über die Konstitution des Anilinschwarz*. II. *Die Umsetzung des Nigranilins mit Anilin*. (I. vgl. vorst. Ref.) An Hand ihrer Verss. (vorst. Ref.) nehmen Vff. für die von GREEN u. WOLFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 46 [1913]. 33) ausgeführte Rk. folgende Erklärung an. Das Nigranilin oxydiert das salzsaure Anilin in unl. Prodd., vermutlich bis zum Emeraldin, dabei selber in Emeraldin übergehend. Nach dem Filtrieren bleibt eine größere Menge Emeraldin zurück, als Nigranilin eingesetzt wurde u. bei der nachfolgenden Oxydation entsteht hieraus Nigranilin, welches trotz teilweisem Abbau durch Oxydation mengenmäßig immer noch gewachsen erscheint. Das nun erhaltene Nigranilin oxydiert eine größere Menge Anilin u. so fort wächst die Menge des Nigranilins in geometr. Progression an. Unter Berücksichtigung der oxydativen Zu- u. Abnahmen kommen Vff. zu der Formel $x_a = (1,111^a 0,97^{a-1} - 1) 100\%$, worin a die Zahl der Rkk. mit Anilin bedeutet, für $a = 4$ errechnet sich 38,5 in Übereinstimmung mit den Verss. von GREEN u. WOLFF. Bei 8-maliger Behandlung mit Anilin u. 7-maliger Oxydation wird nach GREEN u. WOLFF immer noch eine Zunahme von nur 37,7% gefordert, nach obiger Formel 82,7%, im Vers. gefunden wurden 71,4%. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 1115—22. 1930.)

TAUBE.

Wilhelm Steinkopf und Herbert Teichmann, *Über Verbindungen von Jodoform, Bromoform und Chloroform mit quartären und ternären Salzen*. IV. (III. vgl. C. 1926. II. 1268.) Es ist wohl denkbar, daß alle diese Verb. in mehreren Mol.-Verhältnissen existieren, welche man aber nicht alle isolieren kann. Immerhin ließ sich zeigen, daß sich *Triäthylsulfoniumjodid* mit CH_3 im Verhältnis 1:1 oder 2:3 verbindet. Erstere Verb. ist die labile. Andere Beispiele wurden nicht gefunden. Mit CHBr_3 bildet $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SJ}$ nur eine Verb. 1:1, welche also hier die stabile ist. Die Sulfoniumverb. interessieren auch deswegen, weil nur bei ihnen bisher Verb. im Verhältnis 1 Salz: 2 CH_3 erhalten worden sind, offenbar weil der S in höheren Wertigkeitsstufen reagieren kann. Daraus folgt der Einfluß des Zentralatoms auf die Konst. dieser Verb. Aber auch die an demselben haftenden Radikale sind von Bedeutung. Denn NH_4J u. die Hydrojodide prim. u. sek. Amine verbinden sich nicht mit CHJ_3 , wohl aber die Salze tert. Amine; d. h. erst bei Ersatz von mindestens 3 H-Atomen in NH_4 -Salzen durch KW-stoffreste sind solche Mol.-Verb. möglich. Da der H an den Zentralatomen fester haftet als die KW-stoffreste, bleibt bei mehreren H-Atomen nicht genug freie Affinität verfügbar. Man muß daher erwarten, daß quartäre oder ternäre Salze mit möglichst locker haftenden Radikalen, z. B. CH_3 u. Benzyl, zur Bldg. von Mol.-Verb. mit höherem CHX_3 -Geh. besonders fähig sind. Tatsächlich waren Verb. 2:3 bei Ammonium- u. Arsoniums Salzen nur dann zu isolieren, wenn diese mindestens 2 CH_3 oder 1 CH_3 u. mehrere Benzyle enthielten. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SJ}$ bildet eine Ausnahme (vgl. oben), aber alle CHJ_3 -Verb. 1:2 der Sulfoniumsalze enthalten CH_3 -Gruppen. Es spielen aber auch noch andere Faktoren mit, denn gerade die CHJ_3 -Verb. von $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$, $(\text{CH}_3)_4\text{AsJ}$, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_4\text{AsJ}$ u. $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{NJ}$ existieren nur in der Form 1:1. — Auch die CHX_3 -Komponente ist von Einfluß, denn *Dimethyläthylsulfoniumjodid* verbindet sich mit 2 Mol. CHJ_3 , aber mit 1 Mol. CHBr_3 ; vgl. ferner oben das $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SJ}$. Die CHJ_3 -Verb. bilden sich leichter u. sind beständiger als die CHBr_3 - u. CHCl_3 -Verb., welche sich nicht unzers. umkrystallisieren lassen. — Nach D. R. P. 97 207 (C. 1898. II. 524) soll auch *Triäthylsulfoniumhydroxyd* mit CHJ_3 eine Verb. (F. 126°) bilden. Dies ist jedoch unrichtig, denn die fragliche Verb. besitzt die Zus. $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SJ}$, 3CHJ_3 u. kann auch aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SJ}$ direkt erhalten werden. Desgleichen liefern *Diäthylbenzylphenylarsoniumhydroxyd* u. *Cholin* mit CHJ_3 die Verb. der betreffenden Jodide. *Betain* reagiert erst beim Erhitzen unter Druck mit CHJ_3 u. liefert ein *Hydrojodid*. CHJ_3 -Verb. quartärer oder ternärer Basen existieren demnach nicht, woraus folgt, daß die Bldg. der CHX_3 -Verb. auch in die Ggw. des Halogenions in der Salzkomponente geknüpft ist. Vff. formen daher die in der I. Mitt. angegebene Konst.-Formel $\text{X}[\text{R}_4 \cdot \text{Z}] \dots \text{X}_2\text{CH}$ um in $[\text{R}_4 \cdot \text{Z}]\text{X} \dots \text{X}_2\text{CH}$. Diese Verb. sind den Mol.-Verb. von Nitroverb. mit KW-stoffen u. den Chinhydrone analog, obwohl die

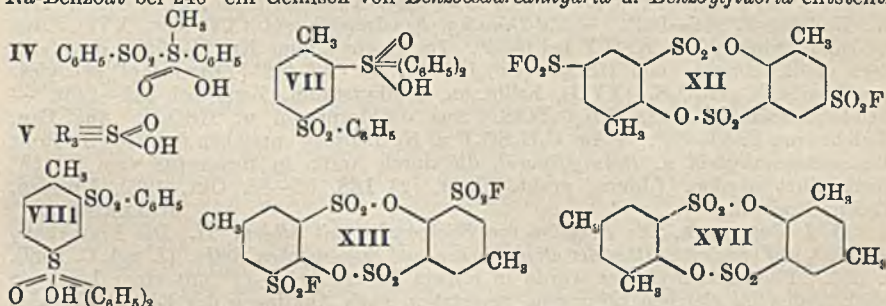
Halochromieerscheinungen viel schwächer sind. — Das in der III. Mitt. beschriebene *Propyltribenzylammoniumjodid* u. seine CHJ_3 -Verb. sind zu streichen, da das Jodid nicht reproduzierbar ist. Beim Erhitzen von $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_3\text{N}$ u. $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ im Rohr entstehen Propylen, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{J}$, Di- u. *Tribenzylaminhydrojodid* (letzteres aus Eg., F. 189°).

Versuche. Alle Mol.-Verbb. werden durch sd. W. in die Komponenten gespalten. Die CHJ_3 -Verbb. sind l. in A., Eg., Nitroblz., wl. in Aceton, unl. in W., Ä., Bzl., Bzn., CS_2 . — *Diäthylbenzylphenylammoniumjodid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NJ}$. Wie in der III. Mitt., aber unter Zusatz von etwas A., Rest aus Filtrat mit Ä. Aus A., F. 120°. — *Jodoformverb.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NJ}$, CHJ_3 (nicht 2:3; vgl. III. Mitt.). In k. A. Gelbe Nadeln aus A., F. 120—121°. — *Bromoformverb.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NJ}$. CHBr_3 . Durch Lösen in h. CHBr_3 , Krystalle rasch mit A. u. Ä. waschen. F. 114—116°. — *Chloroformverb.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NJ}$, CHCl_3 . Analog. F. 105°. — *Dimethylbenzylphenylammoniumjodid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{NJ}$. Aus $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{NH}$ u. CH_3J in A. bei 0°, schließlich $\frac{1}{2}$ Stde. gelinde gekocht. Aus A., F. 193°. — *Bromoformverb.*, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{NJ}$, CHBr_3 . In CHBr_3 bei Raumtemp. gel., kurz gekocht. Krystalle, F. 108°, sehr zersetzlich. — *Tribenzylaminhydrojodid-Bromoform*, $2\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NJ}$, 3CHBr_3 . In schwach w. CHBr_3 . Krystalle, F. 82°, durch Ä. zers. — *Diäthylbenzylphenylarsoniumjodid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{JAs}$. Aus Diäthylphenylarsin u. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{J}$ in A. Aus A., F. 149°. — *Jodoformverb.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{JAs}$, CHJ_3 . 1. Aus vorigem u. CHJ_3 in h. A. 2. Voriges mit Ag_2O in W. gekocht, Filtrat über P_2O_5 eingoengt, mit w. gesätt. alkoh. CHJ_3 -Lsg. versetzt. Gelbe Nadeln aus A., F. 122°. — *Bromoformverb.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{JAs}$, CHBr_3 , derbe, gelbliche Nadelkonglomerate, F. 113°. — *Äthylbenzylphenylarsoniumjodid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{JAs}$. Aus Äthylphenylarsin wie oben. Aus W., F. 178°. — *Jodoformverb.*, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{JAs}$, CHJ_3 . In A. im Eisschrank. Gelbe Nadeln, F. 101—108°, beim Umkrystallisieren aus A. teilweise zers. — *Bromoformverb.*, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{JAs}$, CHBr_3 . Bei 45° gel., stehen gelassen. Gelbliche Rhomben, F. 140—160° im geschlossenen Röhrchen. — *Triäthylsulfoniumjodid-Jodoform* 2:3, $2\text{C}_8\text{H}_{15}\text{JS}$, 3CHJ_3 . 1. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SJ}$ in verd. A. mit Ag_2O gekocht, Filtrat über P_2O_5 eingeeengt, mit w. gesätt. alkoh. CHJ_3 -Lsg. versetzt. 2. Aus den Komponenten in A. Gelbe Nadeln, Sintern 100°, F. 128°. — *Triäthylsulfoniumjodid-Jodoform* 1:1, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{JS}$, CHJ_3 . Aus den berechneten Mengen in h. A. Gelbe Krystalle, F. 139°. Geht beim Umkrystallisieren aus A. in voriges über. — *Triäthylsulfoniumjodid-Bromoform*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{JS}$, CHBr_3 . In A. in jedem Verhältnis. Weiße Krystalle, Sintern 80—90°, F. 98—100°. — *Trimethylsulfoniumjodid-Jodoform*, $\text{C}_3\text{H}_7\text{JS}$, 2CHJ_3 . In h. A. gemischt, stehen gelassen. Gelbe Krystalle, Sintern 150°, F. 157° unter Aufschäumen. — *Dimethyläthylsulfoniumjodid-Jodoform*, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{JS}$, 2CHJ_3 . Durch Lösen von CHJ_3 in $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ u. Zusetzen von $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, in jedem Verhältnis. Gelbe Krystalle aus A., F. 136°. — *Dimethyläthylsulfoniumjodid-Bromoform*, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{JS}$, CHBr_3 . Analog. F. 35—40°, schon durch k. W. zers. — *Diäthylmethylsulfoniumjodid-Jodoform*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{JS}$, CHJ_3 . Aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$, CH_3J u. CHJ_3 . Krystalle, F. 94—100°, nicht einheitlich. — *Cholinjodid-Jodoform*, $2\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ONJ}$, 3CHJ_3 . Aus Cholin oder Cholinjodid in A. Gelbe Nadelchen, F. 195°. — *Trimethylaminoessigsäurehydrojodid*, $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$, HJ. 1. Aus Betain u. CHJ_3 in A. (Rohr, 150°, 15 Stdn.).

2. Einfacher Betain in A. mit HJ neutralisieren, auf W.-Bad, dann über P_2O_5 eingengen. Weiße Krystalle, F. 240—241° unter Vergasung, sl. in W., unl. in Ä. (Journ. prakt. Chem. [2] 127. 337—56. Sept. 1930. Dresden, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Wilhelm Steinkopf. *Über aromatische Sulfofluoride.* II. Mitt. Unter Mitarbeit von Paul Jaeger. (I. vgl. C. 1927. II. 1940.) Aromat. Sulfofluoride sind gegen Cu u. Mg sehr beständig, nicht aber gegen Na. Aus *m*-Jodbenzolsulfofluorid entsteht bei 200—250° in Ggw. von Naturkupfer „C“ nach ULLMANN das 3,3'-Biphenyldisulfofluorid (I), aus 2-Jodtoluol-4-sulfofluorid das 2,2'-Dimethylbiphenyl-5,5'-disulfofluorid (II) u. aus 2-Jodanisol-4-sulfofluorid das 2,2'-Dimethoxybiphenyl-5,5'-disulfofluorid (III). CH_3 stört auch hier die Biphenylbildung. (Verringerung der Ausbeute bei II). Der Vers. einer Kondensation von Jodmesitylsulfofluorid scheidete an zu schlechter Ausbeute bei der Herst. der Zwischenprodd. Aus I wird mit HSO_3Cl das entsprechende Disulfochlorid, aus diesem mit NH_3 das Disulfamid gewonnen, die ident. mit den von G. SCHULTZ u. W. KOHLHAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39 [1906]. 3341) erhaltenen Prodd. sind. Grignardierung der Sulfofluoride führte zu anderen Resultaten, als sie E. WEDEKIND u. D. SCHENK (C. 1921. III. 625) mit Sulfochloriden erhielten. Aus Benzolsulfofluorid entstehen mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ Biphenyl u. Diphenylsulfon, mit CH_3MgJ Phenylmethylsulfon u. eine einbas., sehr beständige Säure von der Zus. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$ (IV),

die in Diphenylsulfon + CH₃ aufzulösen ist u. als „tertiäre“ Sulfonsäure vom Typus V bezeichnet wird. Aus *Toluol-2,4-disulfofluorid* u. C₆H₄MgBr entstehen *2,4-Di-[phenylsulfon]-toluol* (VI) u. die ebenfalls als „tertiäre“ Sulfonsäure aufzufassende *Säure* C₂₅H₂₂O₂S₂ (VII oder VIII). Es wird ein Rk.-Schema angegeben für die Entstehung der Sulfone u. „tertiären“ Sulfonsäuren (Zwischenprodd.), die bei der Einw. von Grignardkörpern auf Sulfofluoride erhalten werden. — Mit AsCl₃ wird aus *3-Aminobenzosulfofluorid* durch Diazotierung in organ. Lösungsm. u. katalyt. Zers. der Diazo-verb. mittels CuCl *Phenylarsinsäure-3-sulfofluorid*, SO₂F^(*)C₆H₄·AsO(OH)₂ (IX) u. mit Phenylchlorarsin in gleicher Weise *Diphenylarsinsäure-3-sulfofluorid*, SO₂F^(*)C₆H₄·AsO(OH)·C₆H₅ (X) erhalten. Durch Red. entsteht aus IX *Phenylarsindichlorid-3-sulfofluorid*, das sich mit NH₃ zum *Sulfamid*, mit AlCl₃ zum *Sulfochlorid* umsetzt. Mit *Diphenylarsinchlorid-3-sulfofluorid* (durch Red. aus X) gelingt die Umsetzung nicht. — In Analogie zu den Ergebnissen der Sulfonierung wird geschlossen, daß *o*- u. *m*-Kresol (vgl. I. Mitt.), bei denen die Stellung der SO₂F-Gruppe noch unsicher war, bei der Fluorsulfonierung *2-Oxy-1-methylbenzol-5-sulfofluorid* bzw. *3-Oxy-1-methylbenzol-6-sulfofluorid* liefern. Während aus dem *Monosulfofluorid* des *m*-Kresols durch Behandeln mit HSO₃F bei höherer Temp. ein *Disulfofluorid* von der Konst. C₆H₂CH₃⁽¹⁾·(SO₂F)₂^(2,3)OH⁽²⁾ oder C₆H₂CH₃⁽¹⁾(SO₂F)₂^(4,5)OH⁽²⁾ (XI) (Stellung der Substituenten wird in Analogie zu den entsprechenden Disulfonsäuren gefolgert) gewonnen werden kann, entstehen aus *o*- u. *p*-Kresolsulfofluorid durch zweimaligen Austritt von HF aus je 2 Moll. die entsprechenden *Sulfonyldisulfofluoride* (XII u. XIII). Durch *m*-Stellung des CH₃ zum OH wird die Sulfonylidbildg. gegenüber der *o*- u. *p*-Stellung erschwert. — *1,3,5-Xylenol* gibt bei der Fluorsulfonierung ein *Sulfofluorid* von der Konst. C₆H₂(CH₃)₂^(1,3)SO₂F⁽⁴⁾(OH)⁽⁵⁾ oder C₆H₂(CH₃)₂^(1,3)·SO₂F⁽²⁾·OH⁽⁵⁾ (XIV) in Analogie zu den entsprechenden Sulfonsäuren. *2,4-Dimethylphenol* bildet ein fl. Prod. C₆H₂·OH⁽¹⁾(CH₃)₂^(2,4)SO₂F⁽⁶⁾ (XV) oder C₆H₂OH⁽¹⁾(CH₃)₂^(2,4)SO₂F⁽²⁾ (XVI), das in der Hauptsache wohl aus XV besteht, da weitere Fluorsulfonierung zum Sulfonylid XVII führt. Ob bei der Fluorsulfonierung von *o*-Chlorphenol SO₂F in 4- oder 6-Stellung zum OH tritt, ist noch nicht entschieden. Die Unters. der Einw. von carbon-sauren Salzen auf *Benzosulfofluorid* ergibt, daß mit Na-Acetat bei 200–210° keine Rk., mit Na-Benzolat bei 240° ein Gemisch von *Benzoesäureanhydrid* u. *Benzoylfluorid* entsteht.



Versuche. *3,3'-Biphenyldisulfofluorid*, C₁₂H₈O₂F₂S₂ (I), aus *m*-Jodbenzolsulfofluorid durch Erhitzen mit Naturkupfer „C“. Blättchen, aus A. F. 133–134°. Gibt mit HSO₃Cl *3,3'-Biphenyldisulfochlorid*, C₁₂H₈O₂Cl₂S₂, Nadeln, F. 127–128,5°. — *3,3'-Biphenyldisulfamid*, C₁₂H₁₀O₂N₂S₂, F. 280–283°. — *2-Jodtoluol-4-sulfofluorid*, C₇H₆O₂FJS, aus 2-Aminotoluol-4-sulfofluorid durch Diazotierung u. Umsetzung mit KJ, Nadeln, aus Bzn. (Kp. 30–50°) F. 35–36°. — *2,2'-Dimethylbiphenyl-5,5'-disulfofluorid*, C₁₄H₁₂O₄F₂S₂ (II). Aus vorigem mit Naturkupfer, Nadeln, aus A. F. 146–147°. — *Dimethylamid* der *2,2'-Dimethylbiphenyl-5,5'-disulfonsäure*, C₁₈H₂₄O₄N₂S₂, aus II durch Kochen mit Dimethylaminlg. Aus Toluol F. 244–247°. — *2-Jodanisol-4-sulfofluorid*, C₇H₆O₂FJS. Aus 2-Aminoanisol-4-sulfofluorid durch Diazotierung u. Umsetzung mit KJ. Aus Bzn. F. 58–58,5°. Gibt mit Naturkupfer *2,2'-Dimethoxy-5,5'-biphenyldisulfofluorid*, C₁₄H₁₂O₆F₂S₂ (III). Aus A. F. 205–206°. — *Aminomesitylensulfofluorid*, C₈H₁₂O₂NFS. Aus Nitromesitylensulfofluorid (vgl. I. Mitt.) durch Red. mit Sn u. HCl. Nadelchen, aus verd. A. F. 62°. — *Dinitromesitylensulfofluorid*, C₈H₈O₆N₂FS. Aus Mesitylensulfofluorid mit Nitriersäure. Nadeln, aus A., F. 157–158°. — *Diaminomesitylensulfofluorid*, C₈H₁₀O₂N₂FS. Aus vorigem durch Red. mit Sn u. HCl. Aus Bzn. (Kp. 100–110°). F. 142–143°. — *Methylphenyl-*

[*phenylsulfonfyl*]-sulfonsäure, $C_{13}H_{14}O_4S_2$ (IV). Aus $C_6H_5SO_2F$ u. CH_3MgJ . Krystalle, aus A. F. 121,5—122,5°. Noch bei 260—300° beständig. *K-Salz*, $C_{13}H_{13}O_4S_2K$. *Methylester* $C_{14}H_{16}O_4S_2$, Nadeln, aus A., F. 102—103°. — *Methylphenylsulfon*, $C_8H_8O_2S$, entsteht neben IV. Platten bzw. Nadeln. Aus W. F. 87—88°. — *Diphenylsulfon*, $C_{12}H_{10}O_2S$, aus $C_6H_5SO_2F$ u. C_6H_5MgBr . F. 126—127°. Daneben Bldg. von *Biphenyl* in geringer Menge. F. 70°. — *2,4-Di-[phenylsulfon]-toluol*, $C_{19}H_{16}O_4S_2$ (VI). Aus Toluol-2,4-disulfonfluorid u. C_6H_5MgBr . Aus A. Prismen, F. 192—192,5°. — *Tolyl-[2- oder 4-phenylsulfon]-4 oder 2-diphenylsulfonsäure*, $C_{25}H_{22}O_4S_2$ (VII oder VIII). Bldg. neben vorigem. Nadeln, Zers. bei 125—126°. — *Phenylarsinsäure-3-sulfonfluorid*, $C_8H_6O_5FSAs$ (IX). 3-Aminobenzolsulfonfluorid wird in Ggw. von $AsCl_3$ in absol. A. diazotiert u. nach Zusatz von $CuCl$ erwärmt. Nadeln, F. 160°. *Phenylarsinsäure-3-sulfamid*, $C_8H_8O_5NSAs$. Aus IX mit fl. NH_3 . Krystalle, aus W. F. über 300°. — *Phenylarsindichlorid-3-sulfonfluorid*, $C_8H_6O_5FCl_2SAs$. Aus IX durch Red. mit SO_2 in Ggw. von J_2 . Kp. 10 183—184°. F. 42°. — *Phenyldichlorarsin-3-sulfochlorid*, $C_8H_4O_2Cl_3SAs$. Aus IX mit $AlCl_3$ in CS_2 . Kp. 10 200—205°. F. 61—62,5°. — *Diphenylarsinsäure-3-sulfonfluorid*, $C_{12}H_{10}O_4FSAs$ (X). Aus Aminobenzol-3-sulfonfluorid u. $C_6H_5AsCl_2$ in absol. A. analog IX. Krystalle, F. 150—152°. — Gibt durch Red. mit SO_2 u. J_2 *Diphenylchlorarsin-3-sulfonfluorid*, $C_{12}H_8O_2FClSAs$. Im Hochvakuum Kp. 168—179°, erstarrt nicht. — *2,2'-[Dimethyl]-phenylen-o-sulfonylid-4,4'-disulfonfluorid*, $C_{14}H_{10}O_{10}F_2S_4$ (XII). Aus o-Kresolsulfonfluorid in HSO_3F bei 80—90°. Zers. über 240°. — *m-Kresoldisulfonfluorid*, $C_7H_6O_5F_2S_2$ (XI). Aus m-Kresolsulfonfluorid u. HSO_3F bei 80—90°. Aus Bzn. (Kp. 100 bis 110°). F. 125—126,5°. *Ammonsalz* aus äther. Lsg. mit NH_3 . Nadeln, F. 163—165°. — *m-Kresoldisulfamid*, $C_7H_{10}O_5N_2S_2$. Aus XI mit fl. NH_3 . Krystalle, aus W. F. 244—245,5°. — *Nitro-m-kresoldisulfonfluorid*, $C_6HCH^{(1)}(SO_2F)_2^{(2,6)}OH^{(3)}NO_2^{(4)}$ oder $C_6HCH_3^{(1)}(SO_2F)_2^{(4,6)}OH^{(3)}NO_2^{(2)}$, $C_7H_5O_5NF_2S_2$. Aus XI mit konz. HNO_3 . Aus Bzn. oder CCl_4 hellgelbe Krystalle, F. 99—100°. — *4,4'-[Dimethyl]-phenylen-o-sulfonylid-6,6'-disulfonfluorid*, $C_{14}H_{10}O_{10}F_2S_4$ (XIII). Aus 4-Oxy-1-methylbenzol-3-sulfonfluorid u. HSO_3F bei 80—90°. Zers. bei 260—265°. — *4-Oxy-1-methylbenzol-3,5-disulfamid*, $C_7H_{10}O_5N_2S_2$. Aus XIII mit fl. NH_3 . Krystalle, aus W. F. 219,5—220,5°. — *1,3,5-Xylenolsulfonfluorid*, $C_8H_9O_3FS$ (XIV). Aus 1,3,5-Xylenol mit HSO_3F bei 0°. Krystalle, aus Bzn. (Kp. 100 bis 110°). F. 107—108°. Gibt mit fl. NH_3 *1,3,5-Xylenolsulfamid*, $C_8H_{11}O_3NS$. Aus W. Nadeln, F. 161—162°. — *2,4-Dimethylphenolsulfonfluorid* (XV bzw. XVI). Aus 2,4-Dimethylphenol u. HSO_3F bei 0—4°. Im Hochvakuum Kp. 71—73°. Krystallisiert nicht. Daraus mit HSO_3F (40%, ig.) bei 45° *4,6,4',6'-[Tetramethyl]-phenylen-o-sulfonylid*, $C_{16}H_{16}O_6S_2$ (XVII), hellbraun, feinkristallin, Zers. bei 243—245°. — *2-Chlorphenolsulfonfluorid*, $C_6H_4O_3FClS$. Aus o-Chlorphenol u. HSO_3F . Aus Bzn. Nadeln vom F. 83—84°. — Aus $C_6H_5SO_2F$ u. Na-Benzozat entstehen bei 240° im Rohr *Benzoessäureanhydrid* u. *Benzoylfluorid*, die durch Anilin in *Benzanilid* vom F. 168° übergeführt werden. (Journ. prakt. Chem. [2] 128. 63—88. Okt. 1930. Dresden, Techn. Hochsch.)

HELLRIEGEL.

O. I. Jegorowa, *Die Reaktion von Stickoxyden mit Äthern*. II. *Die Einwirkung von N_2O_4 auf gemischte Äther der aliphatischen und aromatischen Reihe*. (I. vgl. C. 1930. I. 359.) Phenolisomyäther wurde in reinem Benzin bei -11° mit einer Lsg. von Stickoxyden im gleichen Lösungsm. versetzt u. nach Abklingen der Rk. $1\frac{1}{2}$ Monate aufbewahrt. Die resultierende blaugrüne Fl. wurde mit $Sn-HCl$ reduziert u. mit Wasserdampf destilliert. Im Dest. konnte Isovaleriansäure festgestellt werden, im Rückstand *p-Aminophenolisomyäther*, $C_{11}H_{17}ON$, Kp. 740 274—276°, $d^{24}_4 = 0,99661$, *Sulfat*, Zers. bei 215—225°, *Acetylderiv.*, aus W. F. 103—104°, *Benzoylderiv.* aus Bzl. F. 164°. Die Konst. konnte durch Synthese sicher gestellt werden. (Vgl. hierzu Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1942 u. Beilstein, 4. Aufl. VI. 232.) (Journ. Russ. phys.-chem. Ges [russ.] 62. 1097—1100. 1930.)

TAUBE.

C. R. Hauser, M. L. Hauser und A. Gillaspie, *Untersuchungen über Chlorimine*. II. *Einige negativ substituierte aromatische Aldehydchlorimine*. (I. vgl. C. 1930. II. 553.) Vff. wollten den Einfluß von Substituenten auf die Zers. von Chloriminen $R \cdot CH : NCl$ untersuchen. Die Zers. wird aber offenbar durch Verunreinigungen katalysiert, so daß sich aus einem Vergleich der Zers.-Temp. u. den Zers.-Geschwindigkeiten bei 30° nur ungefähre Anhaltspunkte für die Beständigkeit substituierter Chlorimine ergeben. Im allgemeinen sind o- u. p-Methoxy-, 3,4-Methylenedioxy- u. o-Nitrobenzalchlorimin ziemlich unbeständig, im Gegensatz zu o- u. p-Chlor-, p-Brom- u. 2-Chlor-5-nitrobenzalchlorimin. — Darst. der Chlorimine durch Behandlung von äth. Aldehyd-*lsgg.* mit NH_2Cl in k. W. *p-Dimethylaminobenzaldehyd* blieb hierbei unverändert;

in A. erhielt man geringe Mengen eines dunkelgefärbten Prod. Man krystallisiert die Chlorimine durch Zusatz von W. zur Lsg. in A. oder Aceton bei gewöhnlicher Temp. u. Abkühlen. Die Chlorimine zers. sich beim Aufbewahren in Nitrile u. HCl, verpuffen beim Erhitzen. F.-Bestst. in vorgewärmten Bädern; die Schmelzen zers. sich etwas oberhalb des F. u. bilden Ndd. *Piperonalchlorimin*, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}$:NCl. Krystalle aus A., F. 68—69°; bei 72—77° Nd. Verpufft beim Eintauchen in ein Bad von 80°. — *o-Nitrobenzalchlorimin*, $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}$:NCl. Gelbliche Krystalle, F. 74—75°, Zers. bei 84—85°, verpufft bei 117° sofort. — *m-Nitrobenzalchlorimin*. Farblose Krystalle, F. 79—80°, erstarrt bei 81—83°, Zers. bei 95°, verpufft bei 117° nach einigen Sek. — *p-Chlorbenzalchlorimin*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{CH}$:NCl. Nadeln, aus verd. A., Aceton oder PAe. F. 79—80°, wird bei 95° etwas trübe, bei ca. 115—120° fest. — *p-Brombenzalchlorimin*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{CH}$:NCl. Krystalle, F. 87—88°, bei 90—95° Trübung, bei 95—103° Nd., bei 120° Zers. — *2-Chlor-5-nitrobenzalchlorimin*, $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}$:NCl. F. 85—86°, Zers. bei 110—115°. — *o-Methoxybenzalchlorimin*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}$:NCl. F. 35—36°, Zers. bei 83—85°. — *o-Chlorbenzalchlorimin*. Zers. bei 110—118°. — *Anisalchlorimin*. Verpufft bei 60—70°. — Zers.-Geschwindigkeiten der Chlorimine bei 30° s. Original. — Verss., einige Chlorimine durch Krystallisation in Stereoisomere zu zerlegen, waren erfolglos. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 4158—4163. Okt. 1930. Durham [North Carolina], Duke Univ.)

OSTERTAG.

M. Nierenstein, *Ein neues Methylierungsverfahren*. Die Pentaacetylderiv. der Catechine krystallisieren gut, während die durch Einw. von $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ u. Alkali dargestellten Methoxyderiv. mit durch Spaltung des Chromanringes entstandenen Nebenprod. verunreinigt sind. Es ist nun gelungen, Acetoxyverb. durch Einw. von Diazomethan in Ggw. von Piperidin in Methoxyverb. überzuführen. 1 Mol. Piperidin spaltet hierbei 1 $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$ ab, das dann durch CH_3 ersetzt wird. Man dest. eine äth. Diazomethanlg. (aus Nitrosomethylurethan) in eine mit Piperidin versetzte alkoh. Lsg. der Acetylverb. u. kocht das Rk.-Prod. mit alkoh. Alkali. — *Diacetylprotocatechinsäure* (F. 162°) liefert mit Diazomethan u. 2 Moll. Piperidin *Veratramsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ (F. 180°), mit Diazomethan u. 1 Mol. Piperidin *Isovanillinsäure*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ (F. 249°). — *Diacetyl- β -resorcylsäure* (F. 137°) gibt mit Diazomethan u. 2 Moll. Piperidin *Dimethyl- β -resorcylsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ (F. 109°), mit 1 Mol. Piperidin ein Gemisch von 2-Oxy-4-methoxybenzoesäure (Hauptprod.) u. 2-Methoxy-4-oxybenzoesäure. — *Triacetyl-gallussäure* (F. 175°) liefert mit Diazomethan überschüssiges Piperidin *Trimethylgallussäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (F. 169°). (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 4012—13. Okt. 1930. Bristol [England], Univ.)

OSTERTAG.

Hans Lindemann und Adriaan de Lange, *Über die stereoisomeren Polyoxycycloalkane*. II. Mitt. *Die raumisomeren Pyrogallite*. (I. vgl. C. 1930. I. 1296.) Während theoret. drei 1,2,3-Cyclohexantriole (Pyrogallite) möglich sind, sind in der Literatur bisher fünf beschrieben. Vff. weisen nach, daß bei der Druckhydrierung von Pyrogallol nach SENDERENS u. ABOULENC (C. 1922. III. 362) — es wurde ein Ni-Co-Cu-Katalysator angewendet u. im Rührautoklaven bei 50—100 at Druck in W. oder Dekalin gearbeitet — nicht zwei isomere Pyrogallite vom Kp. 290 u. 225° entstehen, sondern daß die erste Fraktion (nach Abtrennung von etwas Cyclohexan u. Cyclohexanol) vom Kp.₁₀ 110—140° ein Gemisch zweier *Cyclohexandiole* darstellt, deren Urethane. mit A. getrennt, bei 212 bzw. 183° schmelzen u. die als Brenzcatechite identifiziert wurden. Ähnliche Eliminierungen von OH-Gruppen waren beim Resorcin u. Phloroglucin in der 1. Mitt. beschrieben worden. Die zweite Fraktion vom Kp.₁₀ 160—200° besteht im wesentlichen aus einem Pyrogallit vom F. 148°, der schon von SENDERENS u. ABOULENC beobachtet worden ist u. der als γ -Form bezeichnet wird. Sein Tribenzoylderiv. schmilzt bei 142°. In den Mutterlaugen fanden sich die beiden mit α u. β bezeichneten Isomeren, die schon BRUNEL (Compt. rend. Acad. Sciences 150 [1910]. 988) auf anderem Wege erhalten hat. Sie schmelzen bei 108 bzw. 124°, ihre Tribenzoylderiv. bei 184 bzw. 142°. Bei der Benzoylierung der Triole entstehen dieselben Verb., deren Verseifung die Triole liefert. Die von SABATIER u. MAILHE (Compt. rend. Acad. Sciences 146 [1908]. 1196) bei der Hydrierung von Pyrogallol in strömendem Wasserstoff erhaltene Verb. vom F. 67° stellt kein einheitliches Individuum dar. — Die räumliche Zuordnung der drei Pyrogallite zu den theoret. möglichen Konfigurationen konnte noch nicht vollständig durchgeführt werden. Da nur die cis-cis-trans-Verb. in opt. Antipoden existieren kann, wurden die Isomeren mit (—)-Menthylisocyanat umgesetzt. Die β -Form lieferte kein krystallisiertes Prod. Da das Urethan der α -Reihe (F. 213°) in 90% Ausbeute, das der γ -Reihe (—208°) in 65% Ausbeute entstand, kann

nur die β -Verb. die cis-cis-trans-Form sein. — Die Urethane zeigen doppelten F., Vff. nehmen an, daß Polymerie vorliegt. Allerdings ist das Mol.-Gew. in Bzl. das der monomeren Form.

Versuche. *trans-brenzcatechit-bis-phenylurethan*, $C_{20}H_{22}O_4N_2$. Aus der ersten Fraktion von der Druckhydrierung des Pyrogallols nach der Behandlung mit Phenylisocyanat als schwerer l. Prod. Aus Eg. farblose Krystalle, F. 212°. Der *trans-brenzcatechit* schmilzt, aus Aceton umkrystallisiert, bei 105°, *Dibenzoylderiv.*, in Pyridin dargestellt, glänzende Krystalle aus A. oder Bzn. vom F. 94,5°. — *cis-brenzcatechit-bis-phenylurethan*, $C_{20}H_{22}O_4N_2$. Neben der trans-Form. Aus Bzl. F. 185°. Der cis-Brenzcatechit hat aus Ä., Essigester oder Bzn. F. 98°, *Dibenzoylderiv.*, aus A. oder Bzn. F. 63,5°. — γ -*Pyrogallit*, $C_6H_{12}O_3$. Aus der zweiten Fraktion von der Druckhydrierung des Pyrogallols nach Anreiben mit Aceton. Aus Eg. F. 148°. *Tribenzoylderiv.*, $C_{27}H_{24}O_6$, aus A. F. 142°. — β -*Pyrogallitribenzoat*, $C_{27}H_{24}O_6$. Durch Benzoylierung der aceton. Mutterlaugen vom γ -Pyrogallit. Wl. in A. Aus Eg. F. 184°. — α -*Pyrogallitribenzoat*, $C_{27}H_{24}O_6$. Neben dem vorigen. In h. A. II. aus A. lange Nadeln, F. 142°. — α -*Pyrogallit*, $C_6H_{12}O_3$. Aus dem vorigen mit methylalkohol. KOH. Aus Aceton oder Essigester farblose Nadeln, F. 108°. — β -*Pyrogallit*, $C_6H_{12}O_3$. Darst. analog. Aus Aceton, dann aus Essigester F. 124—125°. — α -*Pyrogallitri-(-)-menthylurethan*, $C_{39}H_{69}O_6N_3$. Aus α -Pyrogallit u. (-)-Menthylisocyanat bei 170—180°; Anreiben mit Bzn. Feine Nadeln aus Tetrachlorkohlenstoff, F. 213° (erster F. nach dem Umkrystallisieren 170°). $[\alpha]_D^{23} = -59,6^\circ$. — γ -*Pyrogallitri-(-)-menthylurethan*, $C_{39}H_{69}O_6N_3$. Darst. analog, aber bei 156°. Aus Bzn. oder CCl_4 F. 208° (erster F. 130°). $[\alpha]_D^{25} = -56,2^\circ$. (LIEBIGS Ann. 483. 31—43. 27/10. 1930. Braunschweig, Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) BERGMANN.

Marcel Delépine, Jean Reisman und Edouard Snau, Einwirkung einiger organischer Säuren auf das d - α -Pinen. Die Unterss. von DELÉPINE (C. 1924. II. 1917) DELÉPINE u. ADIDA (C. 1926. II. 751) u. HALLER (C. 1924. II. 642) haben ergeben, daß bei der Einw. von organ. Säuren auf d - α -Pinen ($[\alpha]_D : +48,3^\circ$) stets *Bornyl-, Isobornyl-* u. *Fenchylester* nebeneinander entstehen u. daß die neben unverändertem Pinen gewonnenen KW-stoffe sich stets aus *Camphen, Limonen* u. Umwandlungsprodd. des Limonens (Dipenten u. Terpinolen) zusammensetzen. Die Einw. von organ. Säuren auf Pinen ist in zahlreichen Patenten beschrieben, in denen nur die Bldg. von Bornyl- u. Isobornylestern, aber nicht die Bldg. von Fenchylestern erwähnt wird. Es hat sich nun gezeigt, daß die Rk. auch bei Anwendung dieser Säuren (*Salicylsäure, Oxalsäure, o-Benzoylbenzoesäure*) ebenso wie in den früher untersuchten Fällen; also unter Bldg. von Fenchylestern, Camphen u. Limonen usw. verläuft. Aus den bisherigen Unterss. u. aus den Verss. über das Verh. der *Chloressigsäure* u. *Dichloressigsäure* läßt sich weiter schließen, daß die Rk.-Geschwindigkeiten den Dissoziationskonstanten parallel gehen; HCl, H_2SO_4 u. Trichloressigsäure ($k = 0,80, 0,60$ u. $0,30$) verbinden sich momentan mit Pinen, Essigsäure ($k = 1,8 \times 10^{-5}$) erst nach 60 Stdn. bei 100°. *Chloressigsäure* liefert außerordentlich große Mengen Fenchylester (bis 30% des Rk.-Prod.) u. ziemlich viel *Fenchen* (Kp. 145—153°; Nachweis durch Überführung in Isofenchylalkohol mit Eg. + H_2SO_4), dessen Bldg. auf das intermediäre Entstehen eines mit α -Fenchol stereoisomeren β -Fenchols (analog Borneol u. Isoborneol) zurückzuführen ist. Außerdem entsteht infolge weitgehender Zers. des Isobornylesters ungewöhnlich viel Camphen (158 g aus 2000 g Pinen); zudem ist bemerkenswert, daß man mit Chloressigsäure die größte Borneolausbeute (bis 20%) erhält. — Einzelheiten der Verss., Trennung der Rk.-Prodd. usw. s. Original. Der Geh. der Rk.-Prodd. an Borneol u. Isoborneol läßt sich aus dem Drehungsvermögen in A. u. Toluol u. aus dem Drehungsvermögen in A. nach der Oxydation zu Campher durch HNO_3 berechnen: $[\alpha]_D$ von Borneol u. Isoborneol in A. +37,33° u. -32,9°, in Toluol +37,87° u. -18,93° in Toluol, von Campher in A. +41,982 + 0,1182 c; die Oxydation zu Camphen ist zur Ermittlung des Racemisierungsverhältnisses notwendig. AUSTERWEIL (C. 1927. II. 2189) hat angegeben, daß aus *l*- α -Pinen u. Benzoesäure nur Borneol entsteht; indessen ist das verwendete *l*- α -Pinen nicht rein gewesen; eine Nachberechnung der $[\alpha]_D$ -Bestst. ergibt, daß das Borneol AUSTERWEILS ca. 6% Isoborneol enthalten hat. (Bull. Soc. chim. France [4] 47. 966—86. Sept. 1930. Paris, Faculté de Pharmacie.) OSTERTAG.

E. Briner, M. Mottier und H. Paillard, Über den Energiewert der Ozonidbindung, bestimmt an der Ozonisierung des α -Terpineols. Im Lauf der Unterss. über die Ozonisierung von ungesätt. KW-stoffen (vgl. C. 1929. I. 1798. II. 280. 1150) trat die Frage nach den bisher nicht untersuchten energet. Verhältnissen bei der Ozonidbldg. auf,

Für diese Unters. wurde das in festem Zustand bekannte u. verhältnismäßig beständige α -Terpineolozonid, $C_{10}H_{18}O_4$, ausgewählt. Darst. aus α -Terpineol u. Ozon in Hexanlsg. Geht beim Aufbawahren in eine teigige M., zuletzt in eine sirupöse Fl. über; außerdem erfolgt eine geringe, nach einiger Zeit aufgehörende Gasentw. Die Gasmenge steht in keiner stöchiometr. Beziehung zum Ozonidgewicht. Das Ozonid explodiert unter dem Fallhammer bei 1 kg Gewicht u. 1 m Fallhöhe noch nicht. Aus der Verbrennungswärme des α -Terpineols (1501 kcal./Mol) u. der des frisch dargestellten Ozonids (1445 kcal./Mol) berechnet sich für die Wärmetönung der Ozonisierung des α -Terpineols 90 kcal. (Zers.-Wärme von 1 Mol Ozon = 34 kcal.); die Bindung des Ozons erfolgt also unter starker Wärmeentw., die Ozonide enthalten weniger Energie als ihre Komponenten. Vff. wenden sich noch gegen einige darauf bezügliche Bemerkungen von STETTbacher (Die Schieß- u. Sprengstoffe, Leipzig 1919, S. 22). (Helv. chim. Acta 13. 1030—35. 1/10. 1930. Genf, Lab. de chimie technique et théorique.) OSTERTAG.

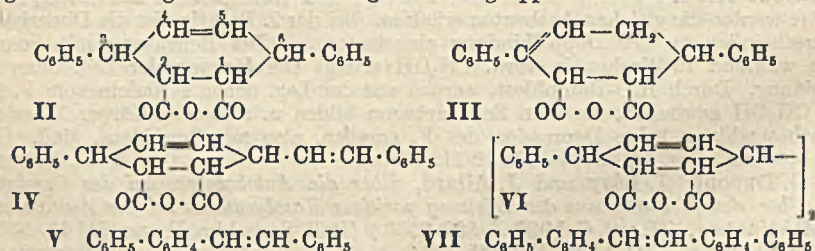
W. Treibs, Die Photopolymerisation des Piperitons. Der Photolyse von gesätt. u. ungesätt. cycl. Ketonen liegen sehr komplizierte Verhältnisse zugrunde. Die ungesätt. cycl. Ketone: Cyclohexenon, Eucarvon, Isohujon, Verbenon u. Carvenon liefern bei Bestrahlung mit der Hg-Lampe in Luft u. in H_2 -Atmosphäre Gemische von Polymerisations- u. Abbauprod. (Feststellung von KW-stoffen). Piperiton (I) gibt mit der Hg-Lampe ein Gemisch von 3 kristallisierten Dimeren, mit Sonnenlicht nur dasjenige Dimere, das mit der Lampe in geringster Ausbeute gebildet wird (verschiedene spektrale Zus. der Lichtquellen). Carvon, aus dem mit Sonnenlicht als einziges Dimeres der gesätt. Carvoncampher (CIAMICIAN u. SILBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 41 [1908]. 1931) entsteht, scheint mit Hg-Licht 2 Dimere in Analogie mit I zu bilden.

Versuche. I wird in verd. Eg. oder A. mit einer Quarz-Hg-Lampe 19 Stdn. belichtet. Erst scheiden sich Nadelchen, dann gelbes Öl ab. Erstere werden durch häufiges Umkristallisieren aus CH_3OH in 3 Fraktionen zerlegt: 1. Nadeln vom F. 162°, bilden kein Semicarbazon, 2. Nadeln vom F. 142—144°; Semicarbazon F. 228—235°, 3. Blättchen aus den Mutterlaugen von 2 vom F. 157—159° bilden kein Semicarbazon. Mol.-Gew.-Bestst. ergeben, daß überall Dimere von I vorliegen. In Luft u. H_2 -Atmosphäre werden die gleichen Ausbeuten erhalten. Bei der 2. Fraktion ist die Dimerisation wahrscheinlich an der Doppelbindung eingetreten. — Bei Belichtung mit Sonnenlicht während 10 Wochen in verd. CH_3OH erfolgt Gelbfärbung der Lsg. ohne Abscheidung. Durch H_2O -Dampfdest. werden aus der Lsg. neben I Nadeln vom F. 163° aus CH_3OH gewonnen, die kein Semicarbazon bilden u. mit dem Körper 1 der Hg-Lichtbestrahlung keine Depression des F. ergeben, also mit ihm ident. sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2738—40. 12/11. 1930.) HELLRIEGEL.

G. Dupont, J. Lévy und J. Allard, Über die Autokatalyse bei der Oxydation. III. Über den Mechanismus der Wirkung positiver Katalysatoren bei der Autoxydation der Abietinsäure. (II. vgl. C. 1930. I. 827. 2553.) (Bull. Soc. chim. France [4] 47. 942 bis 952. Sept. 1930. — C. 1930. II. 1545.) OSTERTAG.

Richard Kuhn und Theodor Wagner-Jauregg, Über konjugierte Doppelbindungen. XIV. Addition von Maleinsäureanhydrid an Polyene. (XIII. vgl. C. 1930. II. 2632.) Nach DIELS u. ALDER (C. 1928. I. 1186) lagert sich Maleinsäureanhydrid (I) an Diene an. Auch alle natürlichen Polyenfarbstoffe reagieren mit I unter Entfärbung. Da hier jedoch die große Zahl möglicher Isomeren die Konst.-Best. erschwert, haben Vff. zunächst das Verh. der synthet. Diphenylpolyene (I. Mitt., C. 1928. I. 1401) gegen I untersucht. — Stilben reagiert leicht mit I, annähernd im Verhältnis 1:1, aber das Prod. ist amorph u. hochmolekular. — 1,4-Diphenylbutadien nimmt 1 Mol. I auf, wie schon DIELS u. ALDER (C. 1929. II. 2452) festgestellt haben. Vff. erhielten bei der Kondensation in Xylol Prodd. mit wechselnden FF. zwischen 198 u. 203°, vermutlich Isomerengemische, u. aus diesen durch Einw. von Dichloressigsäure oder Trichloressigsäureanhydrid ein Isomeres von F. 212,5—214,5°. Da die tiefschm. Verb. zu Terphenyl abgebaut werden konnte, so besitzt sie die gleiche Konst. wie die DIELS-ALDERsche. Vermutlich unterscheiden sich die Isomeren durch die Lage der Doppelbindung, etwa nach II u. III. Die Verb. läßt sich zur Dicarbonsäure verseifen. Eine isomere Säure entsteht durch Addition von Fumarsäurechlorid an das Dien u. Hydrolyse. Sie lieferte, mit Natronkalk dest., ebenfalls Terphenyl. Offenbar befinden sich bei ihr die beiden CO_2H in trans-Stellung. Diese cis-trans-Isomerie ist nur erklärbar, wenn die Doppelbindung wie in II oder III liegt. Das tiefschm. II (III) zerfällt bei der Vakuumdest. weitgehend in Dien u. I. — Durch Verschmelzen von 1,6-Diphenylhexatrien mit I erhielten Vff. die schon von

DIELS u. ALDER beschriebene Verb., deren Konst. IV sie durch Abbau zum KW-stoff V beweisen konnten. Dieselbe zerfällt bei der Vakuumdest. nicht, sondern geht in ein etwas tiefer schm. Isomeres über, welches auch entsteht, wenn die Komponenten in Xylol kondensiert werden. Dasselbe besitzt auch Formel IV, denn es liefert mit Ozon reichlich Benzoesäure u. durch Abbau V. Die beiden Isomeren unterscheiden sich wohl wieder durch die Lage der Doppelbindung. — *1,8-Diphenyloctatetraen* nimmt 2 Moll. I auf unter Bldg. von VI. Auch hier entstehen beim Verschmelzen u. in Xylol verschiedene Verbb. Abbau nach vorhergehender Dehydrierung ergab *Quaterphenyl*, während durch direkte Dest. mit Natronkalk ein isomerer, noch unbekannter KW-stoff erhalten wurde. Das in Xylol dargestellte VI zerfällt bei der Vakuumdest. weitgehend in die Komponenten. Durch starke Lauge wird es zur Säure hydrolysiert. Es ist nicht gelungen, das Tetraen mit nur 1 Mol. I zu kondensieren. Mit Fumarsäurechlorid verbindet sich das Tetraen ebenfalls. — *1,10-Diphenyldekapentaen* addiert vorzugsweise 2 Moll. I unter Bldg. von 2 isomeren Verbb. Daneben entsteht ein amorphes Prod., welches durch Addition von 3 Moll. I gebildet ist. Die 5. Doppelbindung ist der des Stilbens vergleichbar. Das Hauptprod. entsteht wahrscheinlich durch Anlagerung in 1,4 u. 7,10, denn es lieferte durch Dehydrieren u. Decarboxylieren einen KW-stoff von F. 302—303°, der mit einem durch Dehydrieren von Di-[*p*-diphenyl]-äthan (vgl. WITTIG u. LEO, C. 1930. I. 3038) erhaltenen Prod. übereinstimmte u. danach wohl Di-[*p*-diphenyl]-äthylen (VII) ist. Beim Erhitzen im Vakuum zerfällt das Kondensationsprod. teilweise in die Komponenten. — *1,12-Diphenyldodekahexaen* scheint 3 Moll. I zu addieren. Das in Nadeln kristallisierende Prod. ist wl. u. lieferte durch Abbau ein *Quinquiphenyl* von F. 326°, das wohl nicht ganz linear gebaut sein dürfte. — *1,14-Diphenyltetradekaheptaen* liefert ein ähnliches wl. Prod. — Aus der Unters. folgt, daß auch bei einer größeren Zahl konjugierter Doppelbindungen diese paarweise 1 Mol. I addieren. Das Bestreben zur Bldg. von 6-Ringen ist maßgebend. Die reagierenden Diengruppen liegen an den Enden der Ketten. Das Verh. der Diphenylpolyene gegen I ist wie das gegen nascierenden H (III. Mitt., C. 1928. I. 1404) auf die große Rk.-Fähigkeit der endständigen Methingruppen zurückzuführen.



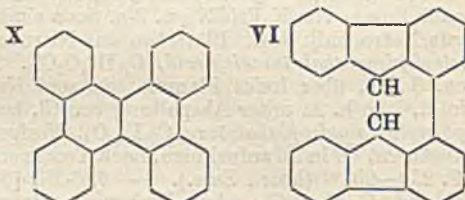
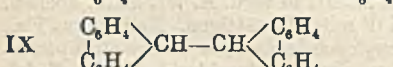
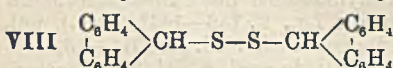
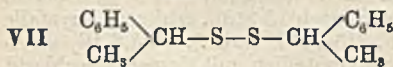
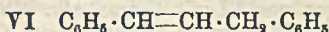
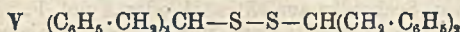
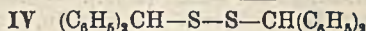
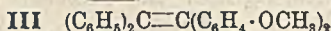
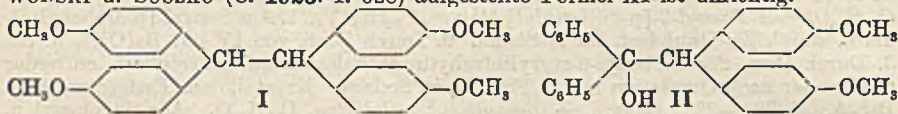
Versuche. *3,6-Diphenyltetrahydrophthalsäureanhydrid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (II oder III). 1. Aus je 1 Mol. Dien u. I in sd. Xylol (7 Stdn.). Rhomben aus Chlf., F. 200—201° (korr.), aus Bzl. Fraktionen von F. 198—199,5° u. 202—203° (korr.). Nimmt katalyt. in Eg. 1 H₂ auf. Entfärbt Br sehr langsam. 2. Durch Verschmelzen von Dien mit überschüssigem I über freier Flamme (einige Min.). Rhomben aus Chlf., F. 193—194° (korr.). Nach DIELS u. ALDER Rhomben aus Bzl., dann Chlf., F. 201,5—202° (korr.). 3. Vorst. Prodd. lieferten, mit Trichloressigsäureanhydrid im sd. Xylolbad 1 Stde. erhitzt oder mit Dichloressigsäure in Chlf. 1½ Stdn. gekocht, die *isomere Verb.*, F. 212,5 bis 214,5° (korr.), nach Umkristallisieren aus Bzl. F. wieder tiefer. — *3,6-Diphenyltetrahydrophthalsäure*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Aus II (III) mit sd. 0,5-n. NaOH, mit HCl fällen. Rhomben aus verd. A., Erweichen 194°, F. 209—211° (korr.) unter Anhydrierung. — *Terphenyl*. Vorige in 2-n. Soda mit $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ erhitzt, ausgefallene Nadeln (K-Salz) mit Natronkalk dest. Rhomben aus Bzl.-A., F. 206°. — *3-Phenyl-6-styryl-tetrahydrophthalsäureanhydrid*, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (IV). 1. Nach DIELS u. ALDER. Nadelbüschel aus Bzl., F. 199,5—200° (korr.). 2. In sd. Xylol wie oben oder durch Vakuumdest. der nach 1 erhaltenen Verb. Nadeln aus A., Bzl., Essigester oder Chlf., F. 192 bis 193,5° (korr.). H₂SO₄-Lsg. gelb. Verhält sich gegen H u. Br wie II (III). — *3-Phenyl-6-styryltetrahydrophthalsäure*, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Wie oben. Rhomb. Nadeln aus Bzl., Toluol, Ameisensäure oder A., F. 190—191° (korr.) unter Anhydrierung. — *6,6'-Bis-[3-phenylcyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid]*, $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_8$ (VI). 1. In sd. Xylol oder Tetralin (10 Stdn.), Prod. mit Acetanhydrid auskochen. Aus der Lsg. Nadeln von Zers. 261,

263, 265° (korr.), nach Krystallisieren aus Dichloressigsäureanhydrid Zers. 292° (korr.), nach weiterem Krystallisieren aus Acetanhydrid oder o-Dichlorbz. F. wieder wie anfangs. In Acetanhydrid unl. Teil bildet Prismen aus Nitroblz. oder Dichloressigsäureanhydrid, Zers. 276° (korr.). 2. Im Schmelzfluß. Nach Auskochen mit Bzl. u. Acetanhydrid aus Nitroblz., Zers. 275° (korr.). — 6,6'-Bis-[3-phenylcyclohexen-1,2-dicarbon säure], $C_{28}H_{28}O_8 + 2H_2O$. Mit sd. starker NaOH. Zuerst amorph, beim Erwärmen der äth. Lsg. mit einigen Tropfen Ameisensäure Krystalle, aus verd. A. große Sechsecke, beim Stehen unter verd. A. filzige Nadeln. Beim Einbringen in vorerhitzten Cu-Block F. 252° (korr.) nach Anhydrierung. Liefert durch $1\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen in Dichloressigsäure auf 140° obiges Anhydrid von Zers. 290° (korr.). — Verb. $C_{30}H_{24}O_6$. Aus Diphenyldekapentaen in sd. Xylol. Aus Acetanhydrid Prismen, F. 235,5—237,5° (korr., Zers.). Rückstand, nochmals mit Acetanhydrid ausgekocht, liefert Krystalle, F. 255,5° (korr., Zers.). Unl. amorpher Rückstand zeigt Zers. 276,5° (korr.) u. Zus. $C_{34}H_{26}O_6$. — 1-Phenyl-2-[p-diphenyl]-äthylen, $C_{20}H_{18}(V)$. 1. Aus Benzyl-[p-diphenyl]-keton durch Zn-Staubdest. im H-Strom. 2. Durch Dest. von IV mit $Ba(OH)_2$ u. Se. 3. Durch Dest. der 3-Phenyl-6-styryltetrahydrophthalsäure mit Natronkalk, entweder direkt oder nach Oxydation mit $K_3Fe(CN)_6$ in Sodalg. Krystalle aus Essigester, dann Bzl.-A., F. 221—222° (korr.). — Benzylterphenylketon, $C_{26}H_{20}O$. Aus Terphenyl u. Phenylacetylchlorid. Aus Pyridin, F. 234,5—236,8° (korr.). — KW-stoff $C_{24}H_{18}$. Durch Dest. von VI mit Natronkalk. Rhomben u. Sechsecke aus Nitroblz. oder Xylol, F. 281 bis 282° (korr.). — Quaterphenyl, $C_{24}H_{18}$. VI in sd. NaOH lösen, mit HCl neutralisieren, nach Zusatz von $K_3Fe(CN)_6$ u. 2-n. Soda eindampfen, noch 12 Stdn. erhitzen, Krystalle mit Natronkalk dest. Blättchen aus Nitroblz., F. 313—314° (korr.). — 3,6-Diphenyltetrahydrophthalsäuredichlorid, $C_{20}H_{14}O_2Cl_2$. Diphenylbutadien mit Fumarsäurechlorid ca. 3 Min. über freier Flamme erhitzen. Nadeln aus Lg., F. 143—144° (korr.), unl. in k., l. in h. A. unter Abspaltung von Cl, beständig gegen sd. verd. NaOH. — 3,6-Diphenyltetrahydrophthalsäure, $C_{20}H_{18}O_4$. Voriges mit NaOH in verd. A. $7\frac{1}{2}$ Stdn. kochen, ansäuern, Öl in Ä. aufnehmen, nach Trocknen bei 0° mit HCl sättigen. Nadeln aus Eg., F. 230—231° (korr., Zers.). — 6,6'-Bis-[3-phenylcyclohexen-1,2-dicarbon säure]-tetrachlorid, $C_{28}H_{22}O_4Cl_4$. Aus Diphenyloctatetraen u. Fumarsäurechlorid in sd. Xylol. Nadeln aus Chlf., F. 231,5—232,5° (korr.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2662—79. 15/10. 1930. Zürich, Techn. Hochsch., u. Heidelberg, Kaiser Wilhelm-Inst. f. medicin. Forsch.)

LINDENBAUM.

Ernst Bergmann und Shin-ichiro Fujise, Über das Auftreten von freien disubstituierten Methylradikalen bei chemischen Reaktionen. Vff. untersuchen die Frage, ob bei chem. Rkk. auch disubstituierte Methylradikale auftreten können, an Hand der photochem. Umsetzung von Diarylketonen mit Diarylmethanen u. an Hand des Zers.-Verlaufes von fettsäurearomat. Disulfiden. — Die von PATERNO u. CHIEFFI (Gazz. chim. Ital. 39. II [1909]. 415) beobachtete Bldg. von Tetraphenyläthylalkohol aus Diphenylmethan u. Benzophenon im Sonnenlicht läßt sich auf substituierte Benzophenone (Ditolylketon, Phenylbiphenylketon) oder auch Fluorenon nicht übertragen. Auch Fluoren reagiert dem Diphenylmethan nicht analog. p,p'-Dimethyl- u. p,p'-Bisdimethylamidodiphenylmethan geben mit Benzophenon als kryst. Prod. nur Benzpinakon (das zuletzt erwähnte Methan auch mit Phenylbiphenylketon ein Pinakon desselben). Eindeutiger für das Auftreten freier Radikale als Zwischenstufen bei diesen Rkk. spricht der Umsetzungsverlauf zwischen Di-p-anisylmethan u. Benzophenon. Es entstand Benzpinakon, Tetra-p-anisyläthan (I) u. 1,1-Diphenyl-2,2-di-p-anisyläthanol (II). I wurde durch Red. von Tetra-p-anisyläthylen hergestellt, II durch W.-Abspaltung in 1,1-Diphenyl-2,2-di-p-anisyläthylen (III) übergeführt (das von BERGMANN u. WAGENBERG [C. 1930. II. 3147] auf eindeutigem Wege gewonnen worden ist). Bei der photochem. Kondensation von Benzhydrolmethyläther mit Benzophenon entstand ausschließlich durch *symmetr.* Dimerisation der intermediär gebildeten Radikale Benzpinakon u. Benzpinakondimethyläther. Benzpinakonmonomethyläther, der aus Diphenylmethoxyessigsäuremethyl ester u. C_6H_5MgBr leicht zugänglich ist, entstand bei der fraglichen Rk. nicht. — Die fettsäurearomat. Disulfide besitzen nicht wie die aromat. (LECHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 48 [1915]. 524) an der S-S-Bindung eine schwache Stelle; sie reagieren z. B. nicht mit Triphenylmethyl. Die therm. Spaltung, die MANCHOT u. KRISCHE (LIEBIGS Ann. 337 [1904]. 170) unvollkommen studiert haben, macht wahrscheinlich, daß primär freie disubstituierte Methylene entstehen, die sich durch Dimerisation oder Disproportionierung stabilisieren. So liefert Dibenzhydridisulfid (IV) je nach den Bedingungen Tetraphenyläthan oder Diphenylmethan u. Tetra-

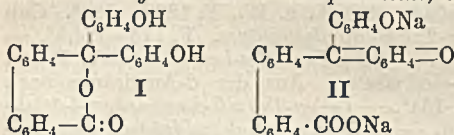
phenyläthylen. Ersterenfalls dimerisiert sich freies Diphenylmethyl, letzterenfalls disproportioniert es sich zu Diphenylmethan u. Diphenylmethylen, das in Tetraphenyläthylen übergeht. Aus symm. Tetrabenzylidimethyldisulfid (V) entsteht analog — entgegen den Angaben von MANCHOT u. KRISCHE — bei der therm. Zers. Dibenzylmethan u. (über Dibenzylmethylen durch Wasserstoffwanderung) 1,3-Diphenylpropylen (VI) (eventl. das Gemisch der beiden Isomeren). Di- α -phenäthylidisulfid (VII) konnte nicht als solches, sondern nur in Form seiner Zers.-Prodd. Äthylbenzol u. Styrol gefaßt werden — letzteres wurde als Dibromid isoliert. — Die Entstehung der beiden KW-stoffe erklärt sich nach dem angegebenen Schema durch Disproportionierung von freiem Phenäthyl. Difluorenyldisulfid (VIII) endlich gibt in analoger Weise je nach den Bedingungen Dibiphenylenäthan (IX) oder ein Gemisch von Fluoren u. einem KW-stoff $C_{26}H_{16}$, der als Biphenylenphenanthren (X) identifiziert wurde. Die für ihn von DZIEWOŃSKI u. SUSZKO (C. 1923. I. 528) aufgestellte Formel XI ist unrichtig.



Versuche. *Pinakon des Phenylbiphenylketons*, $C_{30}H_{30}O_2$. Aus Tetramethyldiamidodiphenylmethan u. Phenylbiphenylketon in Bzl. im Sonnenlicht. Aus Acetessigester F. 212°. — *1,1-Diphenyl-2,2-di-p-anisyläthanol*, $C_{28}H_{26}O_3$ (II). Aus Di-p-anisylmethan u. Benzophenon im Licht. Aus Bzn. Nadelrosetten, F. 182—183°. Erwärmen mit Acetylchlorid führte zu III, F. 154—155°. — *Tetra-p-anisyläthan*, $C_{30}H_{30}O_4$ (I). Neben dem vorigen u. Benzpinakon oder aus Tetra-p-anisyläthylen mit Na u. Amylalkohol. Aus Propylalkohol prismat. Nadeln, F. 189—190°. — *Di-p-methoxybenzhydrolmethyläther*, $C_{16}H_{18}O_3$. Aus dem Hydrol (BERGMANN u. HERVEY, C. 1929. I. 2759) mit methylalkoh. HCl. Kp.₁₅ 218—219°; F. 35—37°. Die Na-Spaltung setzt nur ganz außerordentlich langsam ein. — *Benzpinakon dimethyläther*, $C_{28}H_{26}O_2$. Aus Benzhydrolmethyläther u. Benzophenon im Licht neben Benzpinakon, mit dem es auffallenderweise keine Depression gibt. Aus Propylalkohol sechsseitige Tafeln, F. 157—159°. — *Benzpinakon monomethyläther*, $C_{27}H_{24}O_2$. Aus Diphenylmethoxyessigsäuremethylester (verbesserte Vorschrift nach KLINGER, LIEBIGS Ann. 390 [1912]. 365; Kp.₂₇ 199—200°) u. C_6H_5MgBr . Aus A. ovale Täfelchen, F. 127—128°. — *Tetra-nitroderivat des Dibenzylmethans*, $C_{17}H_{12}O_8N_4$. Aus Dibenzylmethan (durch Zers. von V oder aus Dibenzylketon nach L. WOLF, LIEBIGS Ann. 394 [1912]. 91 erhalten) mit rauchender HNO_3 bei 60°. Aus Chlf.-A. (1:1) F. 161—162°. Neben Dibenzylmethan entstand bei der Zers. von V 1,3-Diphenylpropylen (VI); es wurden mit Brom die beiden Dibromide vom F. 230° (FRANCIS, Journ. chem. Soc., London 75 [1899]. 865) u. 111—112° (DIECKMANN u. KÄMMERER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39 [1906]. 3049) erhalten. — *Verb. $C_{16}H_{16}O_2S$* (vielleicht Di- α -phenäthylsulfon). Neben Äthylbenzol, Styrol u. undefinierten Prodd. bei der Dest. des Rohprod. aus Acetophenon u. Schwefelammon (nach MANCHOT u. KRISCHE, l. c.). Aus A. farblose Nadeln, F. 167—169°. — *Biphenylenphenanthren*, $C_{26}H_{16}$ (X). Neben Fluoren u. Dibiphenylenäthan (IX) bei der Zers. von VIII. Aus Propylalkohol-Amylalkohol gelbrötliche Nadeln; F. 215°; dunkelrotes Pikrat vom F. 200°, das auch zur Reinigung diente. (LIEBIGS Ann. 483. 65—80. 27/10. 1930. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) BERGMANN.

H. W. Underwood jr. und G. E. Barker, *Untersuchungen in der Diphenylsäure- und Phthalsäurereihe*. IV. (III. vgl. C. 1929. I. 1821.) Schmelzen von gepulvertem Phenolphthalein mit gepulvertem KOH lieferte Benzoesäure u. *p,p'*-Dioxybenzophenon,

F. 206—207°. Schmelzen von *Phenoldiphenein* mit KOH ergab Phenol, *o*-Phenylbenzoesäure, F. 110—111°, u. CO₂. Beim Schmelzen des *Fluorenon-Phenol-Kondensationsprod.* mit KOH wurde ebenfalls Phenol u. *o*-Phenylbenzoesäure erhalten. — Die Analyse des K-Salzes des Phenolphthaleins ergab die Zus. C₂₀H₁₂O₄K₂. Analyse des grünlichgelben K-Salzes des Phenoldipheneins zeigte mit der Zus. C₂₆H₁₆O₄K₂ die Ggw. von 2 sauren H-Atomen in Phenoldiphenein, dessen Struktur (I) also der des Phenolphthaleins entspricht u. dessen Na-Salz (II) einen chinoiden Ring aufweist. — *Lactondimethyläther des Phenolphthaleins*, aus Phenolphthalein mit CH₃J u. methylalkoh. KOH (40—45°, mehrere Tage), oder aus Phthalsäureanhydrid mit Anisol (+ AlCl₃), F. 100—101°. — *Lactondimethyläther des Phenoldipheneins*, C₂₈H₂₂O₄, aus I mit CH₃J u. methylalkoh. KOH oder aus Diphen-



säureanhydrid mit Anisol (+ AlCl₃), Nadeln aus CH₃OH, F. 150—151°. *Phthalsäuremonomethylester*, aus Phthalsäureanhydrid u. CH₃OH (5 Stdn. unter Rückfluß), F. 82—82,5°. Lieferte mit Essigsäureanhydrid + Eg. (145°, 16 Stdn.) *Phthalsäureanhydrid*. — *Phthalsäuremonoäthylester*, aus Phthalsäureanhydrid mit A. (2 Stdn. unter Rückfluß) neben dem Diäthylester, gab mit Essigsäureanhydrid + Eg. (145°, 16 Stdn.) ebenfalls Phthalsäureanhydrid. Unter gleichen Bedingungen wurden Phthalsäuredimethyl- u. -diäthylester von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. — *Phthalaminsäure*, F. 147—148°, lieferte mit Essigsäureanhydrid + Eg. (145°, 16 Stdn.) *Phthalamid* u. Phthalsäureanhydrid. — Erhitzen von *Phthalamid*, F. 219—220° (Zers.), mit Essigsäureanhydrid + Eg. auf 145° (1 Stde.) führte zu *o*-Cyanbenzamid, F. 170 bis 172°, u. Phthalamid. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 4082—87. Okt. 1930. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.)

BEHRLE.

Johannes S. Buck und **Walter S. Ide**, *Gemischte Benzoin*. II. (I. vgl. C. 1930. I. 2087.) Nach dem Verf. der I. Mitt. (l. c.) wurden 6 neue gemischte Benzoin dargestellt, die aber nicht spezif. benannt werden konnten, da kein Anhaltspunkt gegeben war, eine der 2 möglichen Strukturen mit irgendeinem Grad von Wahrscheinlichkeit anzunehmen. Ebenso wenig konnte bei den Desoxyverb. zwischen den beiden möglichen Strukturen unterschieden werden, obgleich jedes Benzoin nur eine Desoxyverb. lieferte, was anzeigte, daß ersteres eine individuelle Verb. u. nicht ein Gemisch von 2 Isomeren war. — *Benzoin aus p-Dimethylaminobenzaldehyd* u. *Anisaldehyd*, C₁₇H₁₉O₃N (I), aus A., F. 144°. Daraus durch Oxydation mit FEHLINGScher Lsg. *4-Dimethylamino-4'-methoxybenzil*, (CH₃)₂NC₆H₄CO·COC₆H₄OCH₃, gelbe Krystalle aus A., F. 128°. Behandeln von I mit Sn u. HCl (+ CuSO₄) lieferte die entsprechende *Desoxyverb.*, C₁₇H₁₉O₂N, aus A., F. 130°. — *Benzoin aus p-Chlorbenzaldehyd* u. *Piperonal*, C₁₅H₁₁O₄Cl, gelbe Nadeln aus A., F. 110°. — *4-Chlor-3',4'-methylendioxybenzil*, ClC₆H₄CO·COC₆H₃O₂H₂C, gelbe Nadeln aus A., F. 132°. Entsprechende *Desoxyverb.*, C₁₅H₁₁O₃Cl, Nadeln aus A., F. 113°. — *Benzoin aus o-Chlorbenzaldehyd* u. *Anisaldehyd*, C₁₅H₁₃O₃Cl, Krystalle aus A., F. 84°. — *2-Chlor-4'-methoxybenzil*, ClC₆H₄CO·COC₆H₄OCH₃, gelbe Krystalle aus A., F. 104°. Entsprechende *Desoxyverb.*, C₁₅H₁₃O₂Cl, aus A., F. 96°. — *Benzoin aus o-Chlorbenzaldehyd* u. *Veratrumaldehyd*, C₁₆H₁₅O₄Cl, Nadeln aus A., F. 140°. — *2-Chlor-3',4'-dimethoxybenzil*, ClC₆H₄CO·COC₆H₃(OCH₃)₂, gelbe Krystalle aus A., F. 117°. Entsprechende *Desoxyverb.*, C₁₆H₁₅O₃Cl, Nadeln aus A., F. 110°. — *Benzoin aus m-Chlorbenzaldehyd* u. *p-Dimethylaminobenzaldehyd*, C₁₆H₁₆O₃NCl, aus A. in 2 Formen, großen dunkelbraunen oder kleinen gelben Rhomben, die beide bei 140° schm. — *3-Chlor-4'-dimethylaminobenzil*, ClC₆H₄CO·COC₆H₄N(CH₃)₂, bernsteinfarbene Krystalle aus A., F. 130°. Entsprechende *Desoxyverb.*, C₁₆H₁₆ONCl, Nadeln aus A., F. 125°. — *Benzoin aus m-Brombenzaldehyd* u. *Anisaldehyd*, C₁₅H₁₃O₄Br, gelbe Krystalle aus A., F. 88°. — *3-Brom-4'-methoxybenzil*, BrC₆H₄CO·COC₆H₄OCH₃, gelbe Nadeln aus A., F. 94°. Entsprechende *Desoxyverb.*, C₁₅H₁₃O₃Br, Krystalle aus A., F. 54°. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 4107—09. Okt. 1930. Tuckahoe, New York, Burroughs Wellcome and Co.)

BEHRLE.

Friedrich Schenck, *Über die Spaltung einiger Estersäuren der γ-Truxillsäure in diBurroughs* Komponenten. Die leichte Spaltbarkeit der γ-Truxillamidsäure durch MgCl₂·2H₂O (vgl. STOERMER u. FRETWURST, C. 1926. I. 1804) veranlaßte Vf., auch die Spaltung von Estersäuren der γ-Truxillsäure in die opt. Komponenten zu untersuchen. Zur Darst. der d,l-Estersäuren wurde γ-Truxillsäureanhydrid mit dem entsprechenden Alkohol im Überschuß u. etwas Soda gekocht, wobei die Zugabe der trockenen Soda

die Umsetzung beschleunigte. Die opt. Antipoden ließen sich einmal aus den opt.-akt. Amidsäureestern (vgl. l. c.) durch Einw. von N_2O_3 auf die NH_2 -Gruppe gewinnen oder aus den d,l-Estersäuren durch Spaltung mit Morphin u. Brucin herstellen. Bei der Spaltung mit Morphin wurden die l-Methyl-, l-Äthyl-, d-n-Propyl- u. l-n-Butylestersäuren als swl. Salze abgetrennt. Brucin fällt dagegen die Antipoden. Die Butylestersäure wurde durch Brucin nicht gespalten. Die l-Formen der Amid- u. der Estersäuren der γ -Truxillsäure lenkten das polarisierte Licht in negativem, die d-Form in positivem Drehungssinn ab.

Versuche. *d,l*- γ -Truxillmethylestersäure. Aus A. u. W., F. 183,5—184°. Gab mit KOH γ -Truxillsäure (F. 228°). — *d,l*- γ -Truxilläthylestersäure. F. 173—174,5°. — *d,l*- γ -Truxill-n-propylestersäure, F. 170—171°. — *d,l*- γ -Truxill-n-butylestersäure, F. 142 bis 143°. — (—)- γ -Truxill-d-amidsäure-l-methylester. Aus der d-Amidsäure nach STOERMER u. FRETWURST (l. c.), F. 153—154°. — (—)- γ -Truxill-d-amidsäure-l-äthylester, F. 168°. $[\alpha]_D^{22} = -12,78^\circ$ in Aceton. — (—)- γ -Truxill-d-amidsäure-l-n-propylester. Aus A. u. W. glänzende Blättchen, F. 159—160°, $[\alpha]_D^{20} = -17,70^\circ$ in Aceton. — (+)- γ -Truxill-l-amidsäure-d-n-butylester. War mit etwas γ -Truxillsäure-d-n-butylester verunreinigt, F. 141,5—143°. $[\alpha]_D^{20} = +18,33^\circ$ in Aceton. — γ -Truxillsäuredi-n-butylester. Aus A. u. W. glänzende Nadeln, F. 85—86°. — (—)-*l*- γ -Truxillmethylestersäure. Aus dem α -Amidsäure-l-methylester in Eg. durch Einleiten von N_2O_3 bis zur starken Grünfärbung u. folgendem Aufkochen oder aus der d,l- γ -Truxillmethylestersäure mit Morphin, F. 145,5—147°. — (+)-d- γ -Truxillmethylestersäure. Aus dem l-Amidsäure-d-methylester oder der d,l-Methylestersäure mit Brucin, F. 145,5—147°. $[\alpha]_D^{18} = +6,48^\circ$ in Aceton. — (—)-*l*- γ -Truxilläthylestersäure. Aus dem d-Amidsäure-l-äthylester oder der d,l-Estersäure mit Morphin, F. 142,5—143°. $[\alpha]_D^{19} = -16,48$ in Aceton. — (+)-d- γ -Truxilläthylestersäure, F. 142,5—143°. $[\alpha]_D^{19,5} = +19,14$ in Aceton. — (—)-*l*- γ -Truxill-n-propylestersäure. Aus dem d-Amidsäure-l-propylester oder der d,l-Propylestersäure mit Brucin, F. 148—149°. $[\alpha]_D^{21} = -21,35^\circ$. — (+)-d- γ -Truxill-n-propylestersäure. Aus der d,l-Estersäure mit Morphin, F. 148—149°. — (—)-*l*- γ -Truxill-n-butylestersäure. Aus der d,l-Estersäure mit Morphin. Aus W. u. A. Nadeln, F. 151—152°. $[\alpha]_D^{18,5} = -25,70^\circ$ in Aceton. — (+)-d- γ -Truxill-n-butylestersäure. Aus dem l-Amidsäure-d-butylester mit N_2O_3 , F. 151—152°. $[\alpha]_D^{21} = +26,14^\circ$ in Aceton. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2706—12. 12/11. 1930. Rostock, Univ.) POETSCH.

J. Houben und Walter Fischer, Kernsynthese von Ketimiden und Ketonen durch Kondensation von Nitrilen mit aromatischen und heterocyclischen Verbindungen. II. Synthesen mit Toluol, Mesitylen, Tetralin, Phenol, 1,4,5-Xylenol, 3,5-Dimethylanisol, Thymol und Carvacrol. (I. vgl. C. 1930. I. 974.) Das Verf. wurde weiter ausgearbeitet. Die Aufarbeitung der Rk.-Gemische wurde dadurch verbessert, daß an Stelle des „sauren“ Verf. oft das „alkal.“ benutzt wurde, oder daß das Gemisch mit viel gemahlenem Eis zers. wurde. — Beim 3,5-Dimethylanisol tritt — wie beim m-Kresol (C. 1930. I. 55) — nicht nur p-, sondern teilweise auch o-Kondensation von OCH_3 ein. Analog verhält sich symm. m-Xylenol bei der GATTERMANNschen Aldehydsynthese (vgl. v. AUWERK u. SAURWEIN, C. 1922. III. 1258). — Tetralin wird im aromate. Kern substituiert, u. zwar vorzugsweise in β , jedoch teilweise auch in α .

Versuche. *p*-[Trichloracetimido]-toluol, $CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot CCl_3$. 26 g $AlCl_3$, 22 ccm Toluol u. 10 ccm $CCl_3 \cdot CN$ mit HCl gesätt., nach 2 Tagen unter Eiskühlung mit 300 ccm Ä. versetzt, in 1 l eiskühlte 5%ig. NaOH eingerührt, Schichten sofort getrennt, ausgeäthert, äth. Schicht gewaschen, getrocknet u. dest. Kp.₂₃ 158°, enthält ca. 86% Ketimid, Rest ist Keton. Wird der äth. Auszug verdampft, Toluol im Vakuum entfernt, Rückstand in PAe. aufgenommen u. mit HCl gesätt., so fällt das Hydrochlorid, $C_8H_7NCl_4$, aus, hellgraues, sehr hygroskop. Pulver, aus dem dest. Ketimid schneeweiß. — Trichloracetimidomesitylen. Schon in der l. Mitt. beschrieben. Jetzt aus 26 g $AlCl_3$, 20 ccm Chlorbzl., 14 ccm Mesitylen u. 13 ccm $CCl_3 \cdot CN$ wie üblich, durch alkal. Zers. (15%ig. NaOH) isoliert. — Trichloracetomesitylen, $C_{11}H_{11}OCl_3$. Aus vorigem mit sd. 25%ig. HCl (6 Stdn.). Kp.₁₀ 148—149°. Daraus durch sd. 40%ig. NaOH Mesitylencarbonsäure, aus CH_3OH , F. 150—152°. — Gemisch von α - u. β -[Trichloracetimido]-tetralinhydrochlorid, $C_{12}H_9NCl_4$. Eiskühletes Gemisch von 26 g $AlCl_3$, 30 ccm Chlorbzl., 12 ccm $CCl_3 \cdot CN$ u. Glasperlen langsam mit 13,7 ccm Tetralin versetzt, mit HCl gesätt., weiter wie oben, Rohprod. in viel PAe. aufgenommen, von Harz filtriert, HCl eingeleitet. Läßt man das Gemisch mit festem KOH u. CaO stehen u. zers. den Nd. mit Säure, so erhält man β -Tetralincarbonsäure, aus verd. CH_3OH , F. 149—151°, während das α -Deriv. in Nitril übergeht (vgl. nachst. Ref.). — Die PAe.-

Mutterlauge lieferte nach Verdampfen u. Kochen mit angesäuertem W. etwas *Trichloracetotetralin*, $C_{12}H_{11}OCl_3$, Kp.₂ 170—180°, wahrscheinlich nicht ganz reines β -*Deriv.* Daraus mit sd. 20%ig. NaOH β -Tetralincarbonsäure u. wenig Öl. — *p*-[Trichloracetimido]-phenolhydrochlorid, $C_8H_7ONCl_4$, Ansatz wie früher (C. 1930. I. 55). Aufarbeitung mit 5%ig. NaOH, äth. Schicht mit eisk. Soda gewaschen usw. Hellgelbes, sehr hygroskop. Pulver. — 1-[Trichloraceto]-2,5-dimethyl-4-oxybenzol, $C_{10}H_9O_2Cl_3$. Mit 12,5 g *p*-Xylenol, sonst wie bei Tetralin, nach 3 Tagen auf Eis gegossen, $\frac{1}{4}$ Stde. erhitzt, ausgeäthert, mit Dampf dest. Aus Bzn., F. 85—86°. — Zur Gewinnung des *Ketimidhydrochlorids*, $C_{10}H_{11}ONCl_4$, verfährt man wie beim Toluol. Leuchtend gelbes, wenig hygroskop. Pulver, F. ca. 185° (Zers.). Ausbeute gering, weil das meiste in Keton übergeht. Daraus durch Eintragen in Eiswasser das freie *Ketimid*, $C_{10}H_{10}ONCl_3$, aus Lg., F. 170—171° (Zers.). — 2,5-Dimethyl-4-oxybenzoesäure, $C_9H_{10}O_3$. Durch alkal. Spaltung obigen Ketons. Aus W., F. 182—184°. — Gemisch von 2. u. 4-[Trichloracetimido]-3,5-dimethylanisolhydrochlorid, $C_{11}H_{13}ONCl_4$. Aus 26 g $AlCl_3$ (Glasperlen), 10 ccm Chlorbzl., 22 ccm $CCl_3 \cdot CN$ u. 27 g 3,5-Dimethylanisol, mit HCl bei ca. 50° gesätt., nach 4 Tagen mit Ä. u. NaOH wie üblich, dann sofort angesäuert, ausgeäthert usw. Hellgelbes Pulver, F. 130—135°. — 2. u. 4-[Trichloraceto]-3,5-dimethylanisol, $C_{11}H_{11}O_2Cl_3$. Aus vorigem mit sd. 20%ig. HCl (6 Stdn.). Kp.₁₁ 168—170°. Daraus durch längeres Kochen mit 30%ig. NaOH ein Säuregemisch, aus dem durch öfteres Krystallisieren aus verd. CH_3OH 6-Methoxy-2,4-dimethylbenzoesäure, F. 163—167°, isoliert wurde (vgl. v. AUWERS u. SAURWEIN, l. c.). — 4-[Trichloracetimido]-2-isopropyl-5-methylphenolhydrochlorid, $C_{15}H_{15}ONCl_4$. 26 g $AlCl_3$, 15 g Thymol, 20 ccm Chlorbzl. u. 11 ccm $CCl_3 \cdot CN$ ohne Kühlung mit HCl gesätt., nach 2 Tagen mit Ä. verd., auf Eis gegossen usw. Gelbes, nicht hygroskop. Pulver, F. 170—175° (Zers.). Daraus mit $KHCO_3$ u. Ä. das freie *Ketimid*, $C_{12}H_{14}ONCl_3$, Krystalle aus Bzn., F. 115 bis 117°. — 4-[Trichloraceto]-2-isopropyl-5-methylphenol, $C_{12}H_{13}O_2Cl_3$. Aus der Mutterlauge vorigen Hydrochlorids durch Dampfdest. Aus Bzn., F. 99—100°. Durch alkal. Spaltung: *p*-Thymotinsäure, F. 154—157°. — 4-[Trichloracetimido]-2-methyl-5-isopropylphenolhydrochlorid, $C_{12}H_{15}ONCl_4$. Ebenso mit Carvacrol, auch bei alkal. Aufarbeitung. Zers. 180—190°, nicht rein. Freies *Ketimid* u. Keton ölig, nicht unzersetzt destillierbar. — *p*-Carvacrotinsäure oder 2-Isopropyl-4-oxy-5-methylbenzoesäure, $C_{11}H_{14}O_3$. Schon durch Lösen des Ketons in verd. Lauge. Aus verd. CH_3OH , F. 161—164°. Keine $FeCl_3$ -Rk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2455—63. 15/10. 1930.) LINDENBAUM.

J. Houben und Walter Fischer, *Über eine neue Methode zur Darstellung cyclischer Nitrile durch katalytischen Abbau*. I. Vff. haben schon vor einiger Zeit (C. 1930. I. 974) kurz berichtet, daß *Trichloracetimidoverbb.* durch Alkali katalyt. glatt in Chlf. u. *Nitrile* gespalten werden. Diese Rk. vollzieht sich bei den *Derivv.* der *aromat.* u. *hydroaromat.* KW-stoffe, ferner der *Phenole* u. *Phenoläther*. Bei *aliphat.* u. *heterocycl.* *Verbb.* ist sie noch nicht versucht worden. Der katalyt. Charakter läßt sich bei den *Derivv.* der KW-stoffe u. *Phenoläther* glatt beweisen, weniger gut bei denen der *Phenole*, weil hier erst das OH durch Alkali abgesätt. werden muß. Das Verf. ist zur Darst. von *Nitrilen* wertvoll, besonders weil die *Reinisolierung* der *Ketimide* umgangen werden kann.

Versuche. *p*-Tolunitril. 5 g KOH unter PAe. gepulvert, über P_2O_5 bei 100° getrocknet, mit PAe. übergossen, 5 g CaO u. 10 g ketonhaltiges *p*-[Trichloracetimido] toluol (vorst. Ref.) zugegeben, nach ca. 4 Stdn. Nd. (*p*-toluylsaures Salz aus dem Keton) abgesaugt, Lsg. verdampft u. fraktioniert. Ausbeute ca. 75%. Erstarrte erst in Eis. Lieferte mit CH_3OH u. HCl 75% *p*-Tolulylsäureamid, aus Bzl., F. 156—158°. — 2,4-Dimethylbenzonitril. *m*-Xylol mit $CCl_3 \cdot CN$ wie l. c. kondensiert, alkal. aufgearbeitet, äth. Auszug im Vakuum dest. Kp.₂₁ 164—165°, Gemisch von *Trichloracetimido-m*-xylol (91%) u. *Trichloraceto-m*-xylol. Dieses wie vorst. behandelt (24 Stdn.). Kp.₁₅ 110°, F. 24—25°, intensiv levisticumartig riechend. Ausbeute 96% auf *Ketimid*. — 2,5-Dimethylbenzonitril. *p*-Xylol mit $CCl_3 \cdot CN$ wie l. c. kondensiert, weiter wie vorst. Erhalten ein *Ketimid*-Ketongemisch von Kp.₁₈ 153—156° mit 85% *Ketimid*. Ausbeute an *Nitril* 98%. Kp.₁₇ 109—110°, F. gegen 6°. — 2,4,6-Trimethylbenzonitril (vgl. l. c.). Einfacheres Verf.: 52 g $AlCl_3$, 20 ccm Chlorbzl., 28 ccm *Mesitylen* u. 20 ccm $CCl_3 \cdot CN$ mit HCl gesätt., nach 5 Tagen unter Eiskühlung mit 300 ccm Ä. verd., auf Eis gegossen, äth. Auszug mit Soda gewaschen, getrocknet, mit 20 g KOH-Pulver geschüttelt, stehen gelassen usw. Kp. 225—230°. Ausbeute 62%. — α -Cyantetralin. *Trichloracetimido*-tetralinhydrochlorid (Gemisch von α . u. β . vorst. Ref.) in PAe. mit KOH u. CaO 2 Tage stehen gelassen. Dabei entwickelt sich ständig NH_3 , herrührend von der Zers. des

β -Deriv. zum Keton. Abgesaugt, Filtrat mittels HCl-Gas von etwas Ketimid befreit, verdampft. Ausbeute nur 14%. Aus PAc., F. 48—50°. — *p*-Oxybenzonitril. p-[Trichloracetimido]-phenolhydrochlorid (vorst. Ref.) in 50° w. 10%ig. NaOH gel., nach 2 Min. angesäuert, ausgeäthert, Ä.-Rückstand aus W. umkristallisiert, *p*-Oxybenzoesäure mit Soda u. Ä. entfernt. Ausbeute nur 25%. — *2,5-Dimethyl-4-oxybenzonitril*, C₈H₉ON. 1. 1-[Trichloracetimido]-2,5-dimethyl-4-oxybenzolhydrochlorid (vorst. Ref.) 5 Min. mit 5%ig. NaOH auf 40—50° erwärmen, mit Säure fällen. 2. Besser nach der alkal. Aufarbeitung äth. Auszug mit Soda ausschütteln, Ä.-Rückstand mit W.-Dampf behandeln, erstarrten Rückstand mit Lg. auskochen, Ketimid (70%) wie unter 1 mit NaOH spalten. Aus Chlf., F. 163—165°. Gibt mit starker NaOH Blättchen des Na-Salzes. — *2,6-Dimethyl-4-methoxybenzonitril*, C₁₀H₁₁ON. Ansatz mit 3,5-Dimethyl-anisol wie im vorst. Ref. ohne Chlorbz. Äth. Auszug mit Soda gewaschen, verdampft, mit 15%ig. NaOH 10 Min. gekocht, mit Dampf dest. Aus Bzn., F. 85—87°. Ausbeute 52%. Aus den Bzn.-Mutterlagen wurde eine Verb. mit gleichem N-Geh. isoliert, aus PAe., F. 49—55°. — *p*-Thymotinsäurenitril, C₁₁H₁₃ON. 1. Aus Trichloracetimidohydrochlorid (vorst. Ref.) u. 5%ig. NaOH wie oben, Chlf. mit Luft fortgeblasen, bis zur beginnenden Trübung angesäuert, CO₂ eingeleitet. Ausbeute 81%. 2. Früheren Ansatz alkal. aufgearbeitet, äth. Auszug mit Soda gewaschen, Ä.-Rückstand mit W.-Dampf behandelt, erstarrtes Prod. mit 5%ig. NaOH gespalten. Ausbeute 61%. Aus Bzn., F. 115—116°. Na-Salz in NaOH wl. — *p*-Carvacrolinsäurenitril, C₁₁H₁₃ON. Aus Trichloracetimidocarvacrolhydrochlorid (vorst. Ref.) wie vorst. Kp.-s. ca. 160°, aus Bzn., F. 75—77°. Ausbeute 62%. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2464—72. 15/10. 1930. Berlin-Dahlem, Biolog. Reichsanst.)

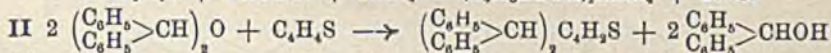
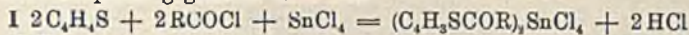
LINDENBAUM.

W. Minajew und B. Fedorow, *Mesodichloranthracen und seine β -Sulfonsäure als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Alizarins*. Vff. haben die Darst. des *Mesodichloranthracens* dadurch verbessert, daß sie die Chlorierung in einem Gemisch von techn. o- u. p-Dichlorbz. vorgenommen haben. Dieses wird nach Trocknen über CaCl₂ dest., der oberhalb 140° sd. Anteil gesammelt u. die über den Krystallen von p-Dichlorbz. schwimmende Fl. benutzt. In Suspension von 89 g Anthracen in 206,5 g Dichlorbz. unter Rühren bei 7—9° Cl geleitet bis zur Gewichtszunahme von 36 g (6 $\frac{1}{2}$ Stdn. bei 10—15 Blasen pro Min.), 1 Stde. trockene Luft durchgeleitet, um gel. HCl auszutreiben. Jetzt Gewichtszunahme 31 g (Dichlorbz. ist etwas flüchtig). Nach 12-std. Stehen Nd. abgesaugt, mit A. gewaschen u. getrocknet. Ausbeute 88%. F. 202—203°. — *Mesodichloranthracen- β -sulfonsäure*. Das im D. R. P. 292590 beschriebene Verf. wurde verbessert. In Suspension von 140 g des vorigen in 450 g Nitrobz. unter Rühren u. Kühlen mit W. in 2 Stdn. 232 g 19,55%ig. Oleum eingetropt (Temp. 10—12°), noch 4 Stdn. gerührt. Nach Stehen über Nacht auf 1 kg Eis gegossen, Nitrobz. abgeblasen, nach Zusatz von W. oder A. erhitzt, filtriert, sd. Lsg. mit gesätt. NaCl-Lsg. versetzt, bis kein Nd. mehr fiel, nach Erkalten Na-Salz abgesaugt, gewaschen u. getrocknet. Ausbeute 93%. Während der Sulfonierung entnommene Proben, in denen die Teilacidität (H₂SO₄) u. die Gesamtacidität (H₂SO₄ + Sulfonsäure) bestimmt wurden, zeigten, daß die Sulfonierung ziemlich schnell verläuft. Sie ist in 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. beendet u. wird nur durch das SO₃ bewirkt (Tabellen u. Kurven im Original). — *Alizarin*. Voriges Na-Sulfonat wird mit HNO₃ in wss. Lsg. oder mit NO₂ in Nitrobz. zu Anthrachinon- β -sulfonsäure oxydiert u. deren Na-Salz mit NaOH u. etwas NaClO₃ verschm. Die einzelnen Operationen werden beschrieben. — Vff. haben aber ein weit vorteilhafteres Verf. ausgearbeitet, welches die Isolierung u. Reinigung des Mesodichloranthracensulfonats überflüssig macht. In Suspension von 62 g techn. Mesodichloranthracen in 200 g Nitrobz. unter Rühren bei 8—12° in 2 Stdn. 100 g 20%ig. Oleum getropft, nach 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. 320 g Eis oder Schnee zugegeben, Nitrobz. abgeblasen. In die schwach sd. Fl. in 1 Stde. 32,2 cem HNO₃ (D. 1,2) getropft, noch 2—3 Stdn. gekocht, filtriert, mit CaCO₃ neutralisiert, CaSO₄ mehrmals mit sd. W. gewaschen, Filtrate mit Soda gefällt, wieder filtriert u. eingeengt. Ausbeute an *Na-Anthrachinon- β -sulfonat* 92%. — 29,5 g desselben mit 60 g NaOH u. 7,3 g NaNO₃ in 80—90 cem W. im Autoklaven 28 Stdn. auf 179—183° erhitzt, in W. gel., mit H₂SO₄ neutralisiert, 1 Stde. gekocht usw. Ausbeute an *Alizarin* ca. 89%. (Rev. gén. Matières colorantes Teinture etc. 34. 330—32. 376—82. Sept.-Okt. 1930.)

LINDENBAUM.

J. L. Goldfarb, *Synthesen in der Thiophenreihe mit Hilfe von Chlorzinn*. Die Umsetzung von Acetylchlorid mit Thiophen bei Ggw. von Zinntetrachlorid in benzol. Lsg. liefert bis zu 95% an *Acetothienon* nach der Gleichung I. Die Rk. des Thiophens mit Benzhydräthyläther in CS₂ bei Ggw. von SnCl₄ verläuft sehr energ., das zunächst

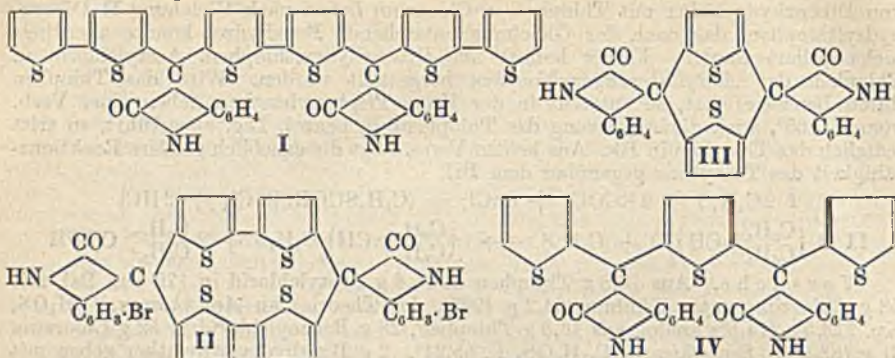
entstehende Diphenylthienylmethan reagiert weiter mit einem Mol. Diphenylchlor-methan u. es bildet sich als Schlußprod. *Dibenzhydrylthiophen*. Auch die Umsetzung von Dibenzhydrylätber mit Thiophen u. Chlorzinn liefert nach Gleichung II Dibenzhydrylthiophen, das nach der Gleichung entstehende Benzhydryl konnte allerdings nicht isoliert werden. Ferner konnte aus Dibenzhydrylthiophen, Acetylchlorid u. Thiophen das *Acetyldibenzhydrylthiophen* hergestellt werden. Wird das Thiophen durch Benzol ersetzt, so entsteht in der Hitze Triphenylmethan neben einer Verb. vom F. 165°, wird die Acylierung des Thiophens in benzol. Lsg. ausgeführt, so tritt lediglich das Thiophen in Rk. Aus beiden Verss. folgt die erheblich größere Reaktionsfähigkeit des Thiophens gegenüber dem Bzl.



Versuche. Aus 16,8 g Thiophen u. 15,6 g Acetylchlorid in 170 ccm Bzl. mit 52 g Chlorzinn unter Kühlung 24,2 g (96% der Theorie) an *Acetothienon*, C_6H_5OS , Kp. 213,5—214,5°; analog aus 16,8 g Thiophen, 28 g Benzoylchlorid u. 52 g Chlorzinn 31 g (82,5%) *Benzothienon*, $C_{11}H_8OS$, F. 55,21°. 2 g Benzhydrylätber geben mit 8,4 g Thiophen in 150 ccm CS_2 mit 26 g Chlorzinn neben Diphenylthienylmethan, F. 66°, *Dibenzhydrylthiophen*, $C_{20}H_{14}S$, aus 80% Eg. F. 85—85,5°, ll. in Bzl., Ä. u. Aceton, wl. in A., färbt sich am Licht gelb, mit Isatin u. H_2SO_4 rotviolette Färbung. Desgleichen aus 0,86 g Thiophen 1,9 g Benzhydryl u. 2,6 g Chlorzinn in CS_2 , 1,2 g Dibenzhydrylthiophen gleich ca. 60% der Theorie. Aus 3,85 g Dibenzhydrylthiophen, 1 g Acetylchlorid, 3 g Chlorzinn u. 60 ccm Bzl. *Acetyldibenzhydrylthiophen*, $C_{32}H_{26}OS$, aus Lg. F. 152°. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 1073—82. 1930.) TAUBE.

Wilhelm Steinkopf und Johannes Roch, *Studien in der Thiophenreihe*. XXI. Zur Kenntnis des *Indophenins*. (XX. vgl. C. 1926. II. 897.) Gegen die von SCHLENK u. BLUM (C. 1924. I. 183) u. HELLER (C. 1925. I. 1077) für *Indophenin* vorgeschlagenen Formeln sprechen verschiedene Gründe: 2,2'-Dithienyl entsteht nach THÖL nur in sehr mäßiger, Indophenin dagegen in guter Ausbeute; es ist bisher kein chinoides Thiophenderiv. bekannt; die Formulierung des Rk.-Verlaufs wäre sehr schwierig. Vf. haben geprüft, ob überhaupt zur Indopheninbildg. ein oxydierendes Agens (H_2SO_4) nötig ist, oder ob ein nur W.-abspaltendes Mittel genügt, ferner ob u. wie Dithienyl mit Isatin reagiert. — Mit H_2SO_4 unter den Bedingungen der Indophenindarst. lieferten *Dithienyl* u. *Isatin* ein amorphes, oberflächlich blaues Prod., welches aber nach dem Auskochen mit Eg. olivgrün u. meist unl. war. Dasselbe entstand auch mit $ZnCl_2$ an Stelle von H_2SO_4 , also ohne oxydierendes Agens. Seine Analysen (bis auf den S) u. die Mol.-Gew.-Best. stimmten auf eine Formel, welche der Bldg. aus 3 Dithienyl + 2 Isatin — 2 H_2O entspricht. Es liefert mit p-Nitro- u. p-Brombenzoylchlorid Diderivv. u. wird durch Hydrosulfid nicht verküpt. Unter Berücksichtigung der von obigen Autoren gefundenen Tatsachen, daß Thiophene nur mit den α -C-Atomen, Isatin nur mit dem β -C-Atom reagiert, ergibt sich zwanglos die Konst.-Formel I. — *Bromisatin* u. Dithienyl lieferten mit $ZnCl_2$ die I analoge Verb., dagegen mit H_2SO_4 ein blaues, mit Hydrosulfid verküpbare Prod. im Verhältnis 1:1, d. h. entsprechend der Indopheninbildg. aus Thiophen u. Isatin. Das Mol.-Gew. des Prod. ließ sich nicht feststellen, aber man darf annehmen, daß je 2 Moll. der Komponenten zusammengetreten sind, u. gelangt dann zwanglos zur Formel II. Für Indophenin würde sich dann Formel III ergeben. Allerdings enthalten diese Formeln keinen chinoiden Kern. Aber es ist bekannt, daß in Verb. mit mehreren chromophoren Gruppen bei Ersatz einer solchen, hier eines CO des Isatins, durch auxochrome Gruppen starke Farbvertiefung eintreten kann, u. ferner daß der Thiophenkern, besonders wenn er sich in einem Ring befindet, auxochrom wirken kann. Die Formeln würden also die Färbung der Verb. hinreichend erklären. — Das wie üblich dargestellte Indophenin liefert stets um 2% u. mehr zu niedrige C-Werte. Die Ursache ließ sich durch Verküpfung mit Hydrosulfid feststellen. Es blieb ein unverküpbare olivgrüner Rückstand (40—50%), dessen Analysen (wieder bis auf den S) auf ein I analoges Prod. von der Formel IV stimmten. Auch aus Thiophen, Isatin u. $ZnCl_2$ (Rohr, 100°) erhielten Vf. ein Gemisch von III u. IV, ein Beweis, daß bei der Indopheninbildg. nur W.-Abspaltung u. keine Oxydation eintritt. Dagegen ließ sich das aus Bromisatin dargestellte *Bromindophenin* bis auf einen Rest von 7% verküpen. — Die Rkk. zwischen Isatinen u. Thiophenen verlaufen also in 2 Richtungen: Bldg. offenkettiger Verb. (I u. IV) oder cycl. Verb.

(II u. III). Letztere sind die echten Indophenine. Die Rkk. gehen entweder parallel, oder es überwiegt die eine oder andere.



Versuche. Verbesserte Darst. des Dithienyls u. seiner Derivv. analog dem von SAKELLARIOS u. KYRIMIS (C. 1924. I. 1186) für Diphenyl angegebenen Verf. — 2,2'-Dithienyl. Aus 2-Bromthiophen, Ä. u. Mg hergestellte Lsg. langsam in äth. Suspension von CuCl_2 eintragen, 1 Stde. kochen, mit HCl zers. usw. Kp.₁₂ 125—128°, Krystalle, F. 33°. — 5,5'-Dibromderiv. Aus 2,5-Dibromthiophen. Aus Ä., F. 143°. — 5,5'-Dimethylderiv., $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{S}_2$. Aus 2-Methyl-5-bromthiophen. Perlmutterglänzende Blättchen aus Ä., F. 67°. — Bis-[α -oxodihydro- β -indolyliden]-tris[α -dithienyl], $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_6$ (I). 1. Lsg. von Dithienyl in Bzl. mit Lsg. von Isatin in konz. H_2SO_4 , 2 Min. bei 0—3° schütteln, in W. gießen, mit W. waschen, mit 50%ig. Essigsäure, dann Eg. auskochen, bis letzterer nicht mehr blau abläuft. 2. Komponenten mit ZnCl_2 im Rohr 2 Stdn. auf 100° erhitzen, mit W., Ä. u. Ä. auskochen, aus viel Pyridin + W. umfällen. Olivgrün, kein F. H_2SO_4 -Lsg. blau, mit W. violettblauer, in NH_4OH l. Nd. — Di-*p*-nitrobenzoylderiv., $\text{C}_{54}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_6$. In Pyridin bei 100°. Dunkelgrün. — Di-*p*-brombenzoylderiv., $\text{C}_{54}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}_6$. — Bis-[α -oxodihydro- β -(bromindolyliden)]-tris-[α -dithienyl], $\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}_6$. Mit Bromisatin u. ZnCl_2 wie oben. Eigg. wie bei I. — cycl.-Bis-[α -oxodihydro- β -(bromindolyliden)]-bis-[α -dithienyl], $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}_4$ (II). Mit H_2SO_4 wie oben. — Verb. $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_3$ (IV). Rohes Indophenin mit verd. NaOH u. Hydrosulfit 10 Min. auf 60° erwärmt, rotbraune, stark grün fluoreszierende Küpe filtriert, Rückstand mehrmals ebenso behandelt, bis Küpenbldg. beendet, mit h. W. gewaschen. Olivgrün, kein F., swl. H_2SO_4 -Lsg. blau. (LIEBIGS Ann. 482. 251—64. 13/10. 1930. Dresden, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

Robert Fergus Hunter und John William Thomas Jones, Die Ungesättigkeit und tautomere Beweglichkeit heterocyclischer Verbindungen. III. Der Einfluß von Substituenten auf die Beweglichkeit des Aminobenzthiazolsystems und auf die Bromierung von *s*-Diaryltioharnstoffen. Die ultraviolette Absorption von beweglichen und unbeweglichen semicyclischen Amidinen der Benzthiazolgruppe. (II. vgl. C. 1930. II. 740.) Im 1-Amino-5-methylbenzthiazol (I u. II, $\text{R} = \text{CH}_3$) liegt ein symm. bewegliches System vor; das Aminobenzthiazol entsteht sowohl aus 1-Imino-2-acetyl-5-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol (entsprechend I), als aus 1-Acetamino-5-methylbenzthiazol (entsprechend II), die aus den Acetyl-*p*-tolylthioharnstoffen mit Br erhalten wurden. Andererseits liefert die Methylierung von Aminomethylbenzthiazol nach den verschiedensten Verff. nur 1-Imino-2,5-dimethyl-1,2-dihydrobenzthiazol (entsprechend I); diese Verb. entsteht aus der arom. Form II durch Anlagerung von Alkylsalz an das N-Atom des Kerns u. Abspaltung des ursprünglichen beweglichen H-Atoms zusammen mit dem Anion. Dieser Rk.-Verlauf ist 1. auf die größere Labilität der freien (unshared) Elektronen des doppelt gebundenen N im System II, 2. auf die Begünstigung der Form II durch den konjugierenden Effekt des Benzolkerns auf die N: C-Bindung zurückzuführen. Diese Ansicht wird gestützt durch die Bldg. eines einzigen Kondensationsprod. aus I (II) u. Phenylisocyanat (FROMM u. Mitarbeiter, C. 1926. II. 416. 1929. I. 893) u. durch den Vergleich der Absorptionsspektren der Base u. der Acetylverb. III u. IV. Zudem wird I (II) durch Acetanhydrid ausschließlich in der Aminof orm (II) acetyliert; die NH_2 -Gruppe ist diazotierbar. — Auf Grund der heute gültigen Theorien hat man die Tautomerie der Amidine als Ionisation der α , β - u. β , γ -Phasen V u. VIII u. Ausbildung eines Gleich-

Versuche. Beweglichkeit von Aminobenzthiazolen u. Anilinobenzthiazolen. *Asymm. Acetyl-p-tolylthioharnstoff*. Man löst p-Tolylthioharnstoff in Acetanhydrid bei 80° u. kühlt sofort auf 0° ab. F. 142°. Gibt mit Br in Chlf. bei 0° *1-Imino-2-acetyl-5-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol*, $C_{10}H_{10}ON_2S$ (gelbe Prismen aus Äthylacetat, F. 192°), bei Siedetemp. das zugehörige *Hydrotribromid*, $C_{10}H_{10}ON_2S + HBr_3$ (orange Prismen, F. 149° [Zers.]). — *1-Amino-5-methylbenzthiazol*, $C_{10}H_{10}ON_2S$. Aus *1-Imino-2-acetyl-5-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol* beim Kochen mit konz. HCl (24 Stdn.). — *1-Acetamino-5-methylbenzthiazol*. Aus dem Hydrotribromid durch Red. mit SO_2 oder aus Aminomethylbenzthiazol u. Acetanhydrid. F. 216°. Wird durch konz. HCl in 3 Stdn. völlig verseift. — *1-Acetimino-2,5-dimethyl-1,2-dihydrobenzthiazol*, $C_{11}H_{12}ON_2S$. Aus I (II) durch Einw. von Dimethylsulfat u. NaOH u. Behandlung des Rk.-Prod. mit Acetanhydrid oder durch Kochen mit $NaNH_2$ in Xylol, Behandlung mit CH_3J u. Acetylierung (als Nebenprod. *1-Acetamino-5-methylbenzthiazol*); aus *asymm. p-Tolylmethylthioharnstoff* durch Bromierung in Chlf. u. Acetylierung, sowie aus *1-Acetamino-5-methylbenzthiazol* durch Behandlung mit Dimethylsulfat u. konz. NH_3 . Prismen aus Essigester. F. 168°. — *1-Imino-2,5-dimethyl-1,2-dihydrobenzthiazol*, $C_9H_{10}N_2S$. Das HJ-Salz entsteht aus I (II) u. CH_3J bei 100°, das *Methylsulfat* (im Original *1-Amino-5-methylbenzthiazolmethosulfat*) aus I (II) u. $(CH_3)_2SO_4$ in Methanol. $C_9H_{10}N_2S + HJ$. Nadeln aus A. F. 290° (Zers.). $C_9H_{10}N_2S + CH_3HSO_4$. Nadeln aus Methanol. F. 160°. — *asymm. p-Tolylmethylthioharnstoff*, $C_9H_{12}N_2S$. Aus Methyl-p-toluidin-HCl u. KSCN in W. Prismen aus Bzl. + Lg. F. 109°. — *symm. p-Tolylmethylthioharnstoff*, $C_9H_{12}N_2S$. Aus p-Tolylsenfö u. Methylamin in absol. A. Nadeln aus A. F. 126°. Gibt mit Br in Chlf. das *Hydrotetrabromid des 1-Methylamino-5-methylbenzthiazols*, $C_9H_{10}N_2S + HBr_4$ (orangerote Nadeln, F. 90° [Zers.]), das bei Behandlung mit SO_2 u. NH_3 *1-Methylamino-5-methylbenzthiazol* (Tafeln aus A., F. 162°), beim Erhitzen mit A. *3-Brom-1-methylamino-5-methylbenzthiazol*, $C_9H_8N_2BrS$, liefert. Letzteres entsteht auch aus *symm. m-Brom-p-tolylmethylthioharnstoff* u. Br in Chlf., sowie (als Hydrotribromid) aus *1-Methylamino-5-methylbenzthiazol* u. Br in Chlf. Tafeln aus Methanol. F. 165°. $C_9H_9N_2BrS + HBr_3$. Rote Nadeln. F. 137° (Zers.). — *symm. Bis-m-brom-p-tolylthioharnstoff*, $C_{18}H_{14}N_4Br_2S$. Aus m-Brom-p-toluidin, CS_2 u. etwas S in A. Nadeln aus A. F. 163°. Gibt mit Acetanhydrid *m-Brom-p-tolylsenfö*, C_8H_8NBrS (Prismen aus Methanol, F. 53°, mit Wasserdampf flüchtig), das sich mit Methylamin zu *symm. m-Brom-p-tolylmethylthioharnstoff*, $C_9H_{11}N_2BrS$, vereinigt. Prismen aus Essigester. F. 162°. — *1-Acetmethylamino-5-methylbenzthiazol*, $C_{11}H_{12}ON_2S$. Nadeln aus Essigester. F. 162°. — *symm. Phenyl-5-methylbenzthiazolyharnstoff*, $C_{12}H_9ON_2S$. Aus I (II) u. Phenylsenfö in absol. A. Prismen. F. ca. 310°. — *asymm. Acetyl-p-äthoxyphenylthioharnstoff*. F. 144°. Gibt mit Br in Chlf. über das Hydrotetrabromid *1-Imino-2-acetyl-5-äthoxy-1,2-dihydrobenzthiazol*, $C_{11}H_{12}O_2N_2S$. Gelbe Nadeln aus Essigester. F. 147°, $C_{11}H_{12}O_2N_2S + HBr_4$. Orange Prismen. F. 139°. — *1-Acetamino-5-äthoxybenzthiazol*, $C_{11}H_{12}O_2N_2S$. Aus *symm. Acetyl-p-äthoxyphenylthioharnstoff* u. Br in Chlf. oder durch Acetylierung von *1-Amino-5-äthoxybenzthiazol*. Nadeln aus Essigester. F. 244°. — *1-Imino-5-äthoxy-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol*, $C_{10}H_{12}ON_2S$. Aus *1-Amino-5-äthoxybenzthiazol* durch Behandlung mit $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH. Strohgelbe Nadeln aus $CH_3 \cdot OH$. F. 147°. — *symm. p-Äthoxyphenylmethylthioharnstoff*, $C_{10}H_{14}ON_2S$. Aus p-Äthoxyphenylsenfö u. Methylamin. Prismen aus A. F. 129°. Gibt mit Br *1-Methylamino-5-äthoxybenzthiazol*, $C_9H_{12}ON_2S$, Prismen, F. 145°. — *asymm. Acetyl-p-bromphenylthioharnstoff*, $C_9H_8ON_2BrS$. Aus p-Bromphenylthioharnstoff durch rasches Auflösen in Acetanhydrid bei 80° u. Abkühlen. Prismen. F. 157°; geht beim F. in den aus p-Bromphenylthioharnstoff u. Acetanhydrid bei 80° ohne Vorsichtsmaßnahmen erhaltenen *symm. Acetyl-p-bromphenylthioharnstoff* (Prismen, F. 205°) über. Letzterer liefert mit Br in A. oder in Chlf. (nach Red. des Prod. mit SO_2) oder mit H_2O , in Eg. eine S-freie Verb. (Nadeln, F. 234°). — *5-Brom-1-aminobenzthiazol* gibt mit $(CH_3)_2SO_4$ u. Alkali *5-Brom-1-imino-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol* (C. 1930. I. 2094); Acetylierung des rohen Methylierungsprod. gibt *5-Brom-1-acetimino-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol*, F. 219°. — *asymm. Acetyl-p-chlorphenylthioharnstoff*, $C_8H_8ON_2ClS$. Prismen. F. 157°. — *symm. Acetyl-p-chlorphenylthioharnstoff*, Nadeln. F. 186°. Gibt mit Br eine S-freie Verb. (F. 227°), die durch HCl zu p-Chloranilin hydrolysiert wird. — *5-Chlor-1-aminobenzthiazol* gibt bei Behandlung mit $(CH_3)_2SO_4$ u. KOH u. Acetylierung des Rk.-Prod. *5-Chlor-1-acetimino-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol*, $C_{10}H_8ON_2ClS$, Nadeln aus A. F. 197°. — *symm. p-Chlorphenylmethylthioharnstoff*, $C_8H_8N_2ClS$. Tafeln aus verd. Methanol. F. 147°. Gibt mit Br *5-Chlor-1-methylaminobenzthiazol*, $C_8H_7N_2ClS$, Nadeln aus A. +

Essigester. F. 214°. *Acetylverb.*, $C_{10}H_9ON_2ClS$. Tafeln. F. 175°. — *5-Nitro-1-aminobenzthiazol*. Aus p-Nitrophenylthioharnstoff durch Einw. von Br in Chlf. u. Red. des Prod. mit SO_2 oder aus 1-Aminobenzthiazol u. HNO_3 (D. 1,5) unterhalb 5°. Oranges mikrokristallin. Pulver aus Äthylacetat. F. 243°. *Acetylverb.*, $C_9H_7O_3N_3S$. Gelbliches mikrokristallin. Pulver. F. 292°. — *5-Nitro-1-imino-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol*. Aus 1-Imino-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol u. HNO_3 (D. 1,5) bei 0° oder (unrein) aus 5-Nitro-1-aminobenzthiazol mit $(CH_3)_2SO_4$ u. Alkali. Gelbliches mikrokristallin. Pulver aus A. F. 167°. *Acetylverb.*, $C_{10}H_9O_3N_3S$. Gelbliche Nadeln. F. 292°. — *5-Nitro-1-methylaminobenzthiazol*, $C_9H_7O_2N_3S$. Aus 1-Methylaminobenzthiazol u. HNO_3 . Gelbliches Pulver. F. 272°. Wl. in A. *Acetylverb.*, $C_{10}H_9O_3N_3S$. Gelbliche Nadeln. F. 241°. — *1-Anilinobenzthiazol*. *Pikrat*, $C_{13}H_{10}N_2S + C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln. F. 223°. Wl. — Die Base gibt mit $(CH_3)_2SO_4$ u. KOH *1-Phenylimino-2-methyl-1,2-dihydrobenzthiazol* (*Pikrat*, $C_{14}H_{12}N_2S + C_6H_3O_7N_3$, gelbe Prismen, F. 112° [Zers.]) u. *1-Phenylmethylaminobenzthiazol*, das auch aus 1-Chlorbenzthiazol u. Methylanilin erhalten wurde. *Pikrat*, $C_{14}H_{12}N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F. 185°. — *1-Chlorbenzthiazol*. Man diazotiert 1-Aminobenzthiazol u. kocht mit konz. HCl. — *1-p-Bromanilinobenzthiazol*. Aus symm. Phenylbromphenylthioharnstoff u. Br in CS_2 . — *4'-Brom-1-phenylmethylaminobenzthiazol*, $C_{14}H_{11}N_2BrS$. Aus 1-p-Bromanilinobenzthiazol mit $(CH_3)_2SO_4$ u. Alkali oder aus 1-Chlorbenzthiazol u. p-Brommethylanilin. Nadeln aus A. F. 105°. *Pikrat*, $C_{14}H_{11}N_2BrS + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F. 242°.

Einfluß von Substituenten auf die Bldg. von Arylamino-benzthiazolen aus kernsubstituierten Thioharnstoffen. *Phenyl-p-äthoxyphenylthioharnstoff*, $C_{17}H_{16}ON_2S$. Aus Phenylsenfö u. p-Phenetidin in A. Tafeln aus A. F. 148°. — *1-p-Äthoxyanilinobenzthiazol*, $C_{15}H_{14}ON_2S$. Aus Phenyl-p-äthoxyphenylthioharnstoff u. Br in CS_2 oder aus 1-Chlorbenzthiazol u. p-Phenetidin. Prismen aus Essigester. F. 166°. — *Phenyl-p-nitrophenylthioharnstoff*, $C_{15}H_{11}O_2N_3S$. Aus p-Nitrophenylsenfö u. Anilin. Gelbliche Tafeln. F. 141°. — *1-p-Nitroanilinobenzthiazol*, $C_{13}H_9O_2N_3S$. Aus Phenyl-p-nitrophenylthioharnstoff u. Br in Chlf. oder aus 1-Chlorbenzthiazol u. p-Nitroanilin. Oranges Pulver aus A. F. 212°. *Acetylverb.*, $C_{15}H_{11}O_2N_3$. Gelbliches Pulver. F. 180°. — *1-Chlor-5-methylbenzthiazol*, C_8H_6NClS . Aus p-Tolylsenfö u. PCl_5 bei 170°, bequemer aus 1-Amino-5-methylbenzthiazol durch Diazotieren u. Kochen mit HCl. Kp.₁₅ 148—152°. Gibt mit Anilin *1-Anilino-5-methylbenzthiazol*, $C_{14}H_{12}N_2S$. Nadeln aus Bzl., F. 158°. *Pikrat*, $C_{14}H_{12}N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle aus Aceton. F. 216°. Zll. in Aceton. — *1-p-Toluidinobenzthiazol*. Aus 1-Chlorbenzthiazol u. p-Toluidin. Nadeln aus A. F. 177°. *Pikrat*, gelbliche Nadeln. F. 238°. — Aus symm. *Phenyl-p-tolylthioharnstoff* u. Br in Chlf. oder CS_2 entstand keines der eben genannten Benzthiazole. — symm. *p-Äthoxyphenyl-p-tolylthioharnstoff*, $C_{16}H_{15}ON_2S$. Aus p-Tolylsenfö u. p-Phenetidin. Tafeln. F. 137°. — *1-p-Phenetidino-5-methylbenzthiazol*, $C_{16}H_{16}ON_2S$. Aus symm. p-Äthoxyphenyl-p-tolylthioharnstoff mit Br in Chlf. (1 Min.) nach Red. des Prod. mit SO_2 oder aus 1-Chlor-5-methylbenzthiazol u. p-Phenetidin. Krystalle aus Essigester. F. 171°. — *3(?)-Brom-1-p-phenetidino-5-methylbenzthiazol*, $C_{16}H_{15}ON_2BrS$. Aus symm. p-Äthoxyphenyl-p-tolylthioharnstoff u. Br in CS_2 (3 Min.). Prismen aus A. + Essigester. F. 156°. — symm. *p-Bromphenyl-p-tolylthioharnstoff*, $C_{14}H_{13}N_2BrS$. Aus p-Tolylsenfö u. p-Bromanilin. Tafeln. F. 187°. Gibt mit Br in CS_2 (1 Min.) *1-p-Bromanilino-5-methylbenzthiazol*, $C_{14}H_{11}N_2BrS$, auch aus 1-Chlor-5-methylbenzthiazol u. p-Bromanilin dargestellt. Nadeln aus A. + Essigester. F. 209°. *Pikrat*, $C_{14}H_{11}N_2BrS + C_6H_3O_7N_3$. Gelber flockiger Nd. F. 250° (Zers.). — symm. *p-Nitrophenyl-p-tolylthioharnstoff*, $C_{14}H_{13}O_2N_3S$. Aus p-Nitrophenylsenfö u. p-Toluidin. Gelbe Nadeln. F. 175°. Gibt mit Br *1-p-Nitroanilino-5-methylbenzthiazol*, $C_{14}H_{11}O_2N_3S$, auch aus 1-Chlor-5-methylbenzthiazol u. p-Nitroanilin. Orangefarbiges Pulver. F. 265°. — symm. *p-Bromphenyl-p-äthoxyphenylthioharnstoff*, $C_{15}H_{15}ON_2BrS$. Aus p-Bromphenylsenfö u. p-Phenetidin. Tafeln aus A. F. 169°. Gibt mit Br in Chlf. (1 Min.) nach Red. mit SO_2 *1-p-Bromanilino-5-äthoxybenzthiazol*, $C_{15}H_{13}ON_2BrS$ (Nadeln aus Essigester, F. 198°), in CS_2 (5 Min.) *3(?)-Brom-1-p-bromanilino-5-äthoxybenzthiazol*, $C_{15}H_{12}ON_2Br_2S$ (Krystalle aus Essigester, F. 226°). — *1-Chlor-5-brombenzthiazol*. Aus 5-Brom-1-aminobenzthiazol durch Diazotieren u. Kochen mit HCl. Gibt mit p-Phenetidin *5-Brom-1-p-phenetidino-benzthiazol*, $C_{15}H_{13}ON_2BrS$, Tafeln aus Essigester, F. 199°. Enthält eine purpurrote Verunreinigung, die durch Umkrystallisieren nicht entfernt werden kann. — Verss., die SANDMEYERSCHE Rk. auf *1-Amino-5-äthoxybenzthiazol* zu übertragen, waren erfolglos. — symm. *p-Chlorphenyl-p-bromphenylthioharnstoff*, $C_{13}H_{10}N_2ClBrS$. Aus p-Bromphenylsenfö u. p-Chloranilin. Prismen aus A.

F. 187^o. Gibt mit Br in CS₂ 5-Brom-1-p-chloranilinobenzthiazol, C₁₃H₈N₂ClBrS, auch aus 1-Chlor-5-brombenzthiazol u. p-Chloranilin, Nadeln aus A., F. 218^o. — *symm. p-Bromphenyl-p-nitrophenylthioharnstoff*, C₁₃H₁₀O₂N₃BrS. Aus p-Nitrophenylsenfö u. p-Bromanilin. Gelbe Nadeln. F. 186^o. Gibt mit Br in Chlf. 5-Brom-1-p-nitroanilino-benzthiazol, C₁₃H₈O₂N₃BrS, auch aus 1-Chlor-5-brombenzthiazol u. p-Nitroanilin; mikrokristallin, gelbes Pulver aus A., F. 259^o.

Beweglichkeit der triad. Systeme im Thioharnstoff-komplex. Bromierung von Thioharnstoff. Absorptionsspektren. *S-Methyl-N-phenyl-N'-p-bromphenylisothioharnstoff*, C₁₁H₁₃N₂BrS = C₆H₄Br·NH·C(S·CH₃)·N·C₆H₅. Aus *symm. Phenyl-p-bromphenylthioharnstoff* u. CH₃J in A. Nadeln aus Chlf., F. 78^o. Sl. Gibt mit Mineralsäuren Methylmercaptan. Bleibt beim Erhitzen mit CH₃J unverändert; liefert mit (CH₃)₂SO₄ u. Sodalsg. *N,S-Dimethyl-N-phenyl-N'-p-bromphenylisothioharnstoff*, C₁₅H₁₅N₂BrS = C₆H₄Br·N·C(S·CH₃)·N(CH₃)·C₆H₅, der auch aus N-Methyl-N-phenyl-N'-p-bromphenylthioharnstoff mit (CH₃)₂SO₄ u. Sodalsg. erhalten wird. Prismen. F. 93^o. — *N-Methyl-N-phenyl-N'-p-bromphenylthioharnstoff*, C₁₄H₁₃N₂BrS. Aus p-Bromphenylsenfö u. Methylanilin. Prismen aus A., F. 156^o. — *Thioharnstoff* liefert mit Br in A. die Verb. CH₃N₂BrS, Prismen, F. 191^o (Zers.), mit Br in CS₂ ein rotes *Perbromid*, das an der Luft HBr verliert u. in die Verb. CH₃N₂BrS übergeht. Die aus dem Perbromid erhaltene Substanz zeigt F. 178^o (CLAUS, l. c., gibt 176^o an). Ll. in k. W. mit saurer Rk. Mol.-Gew. in W. 87 statt 155. Gibt in W. mit AgNO₃ einen Nd., der sich beim Erhitzen in AgBr u. Ag₂S zers. — Ultraviolette Absorptionsspektren von 1-Amino-5-methylbenzthiazol, 1-Acetylaminomethylamino-5-methylbenzthiazol, 1-Acetylaminomethyl-1,2-dihydrobenzthiazol u. 1-Anilinobenzthiazol in alkoh. Lsg. s. Original. (Journ. chem. Soc., London 1930. 2190—2213. Sept. London, S. W. 7.) OSTERTAG.

Kenneth E. Crook und S. M. Mc Elvain, *Piperidinderivate*. X. Die *Phenylpiperidylcarbinole*. (IX. vgl. BAILEY u. Mc ELVAIN, C. 1930. II. 406.) Die isomeren *Phenylpiperidylcarbinole* I, II u. III wurden durch Hydrierung von 2-, 3- u. 4-Benzoylpyridin gewonnen. Ihre Unters. war von Interesse, weil die NH-Gruppe ohne Änderung des C-Geh. u. der ephedrinähnlichen Struktur in verschiedenen Entfernungen vom CHOH untergebracht werden kann. Die Carbinole zeigen dasselbe pharmakolog. Verh. wie Ephedrin, wirken aber schwächer. — I wurde in 2 Formen, F. 141—142^o (A) u. 171—173^o (B) im Verhältnis 3:1 erhalten. A geht beim Erhitzen mit 25%ig. HCl auf 100^o teilweise in B über; das HCl-Salz von B ist in A. + Ä. viel leichter l. als das von B, B ist in 4%ig. A. schwerer l. als A.

C₆H₅·CH(OH)·CH·NH·CH₂ C₆H₅·CH(OH)·CH·CH₂ NH C₆H₅·CH(OH)·CH·CH₂·CH₂

I CH₃-CH₂-CH₂

II CH₃·CH₂·CH₃

III CH₃·CH₂·NH

Versuche. Alle F.- u. Kp.-Angaben sind korr. — 2- u. 4-Benzylpyridin. Aus Benzylchlorid u. Pyridin mit etwas Cu-Pulver; bei 70^o setzt Rk. ein, die Temp. steigt bis 115^o, man mäßigt die Rk. durch Eiskühlung u. erhitzt nach dem Aufhören der heftigen Rk. auf 225—245^o. Die Fraktionen Kp. 282—299^o werden auf 4-Benzoylpiperidin verarbeitet. Aus den bei 279—282^o sd. Anteilen durch Umkristallisieren des Pikrats 2-Benzylpyridin, Kp.₇₃₇ 276,8—277,2^o, Pikrat, F. 139,5—140,5^o. — 2-Benzoylpyridin. Aus 2-Benzylpyridin u. KMnO₄ in h. W. oder aus Picolinsäure nach LA FORGE (C. 1928. II. 2022). Kp.₁₀ 170—172^o. Pikrat, F. 122—123^o. C₁₂H₉ON + HCl. Krystalle aus Aceton. F. 126—128^o. — 4-Benzoylpiperidin. Aus rohem 4-Benzylpyridin (Kp. 282—299^o) u. KMnO₄. F. 71,5—72,5^o. Kp.₇₄₂ 313,5—314^o. C₁₂H₉ON + HCl. Krystalle aus A. + Ä. F. 195—197^o. Pikrat, F. 159—160^o. — 3-Benzoylpiperidin. Darst. nach LA FORGE (l. c.), Reinigung besser über das HCl-Salz als über das Pikrat. C₁₂H₉ON + HCl. F. 160—162^o. — *Phenyl-2-piperidylcarbinol*, C₁₂H₁₇ON. Aus 2-Benzoylpiperidin u. H₂ mit PtO₂ u. Pt-Schwarz in stark salzsaurer Lsg. *Carbinol A*. Krystalle aus 4%ig. A. F. 141—142^o. HCl-Salz, F. 200—202^o. *Carbinol B*. Krystalle aus 4%ig. A., F. 171—173^o. Löslichkeit s. o. — *Phenyl-3-piperidylcarbinol*. Aus 3-Benzoylpiperidin, H₂ u. PtO₂ + Pt-Schwarz. C₁₂H₁₇ON + HCl, Krystalle aus A. + Ä., F. 190 bis 192^o. — *Phenyl-4-piperidylcarbinol*, C₁₂H₁₇ON. Aus 4-Benzoylpiperidin. Krystalle aus 4%ig. A. F. 166—167^o. C₁₂H₁₇ON + HCl. Krystalle aus A. + Ä., F. 191—193^o. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 4006—11. Okt. 1930. Madison [Wisc.], Univ.) OSTERTAG.

Konomu Matsumura, *Darstellung von Benzolazoderivaten des 8-Oxychinolins*. 5,7-Bisbenzoxazo-8-oxychinolin, C₂₁H₁₅ON₅. Aus 8-Oxychinolin, C₆H₅·N₂Cl u. Alkali in möglichst wenig W. Tiefviolette Krystalle aus A., F. 205—206^o. Kupplung in

alkoh. Alkali gibt ein unreines Prod. Lsg. in A. rot in konz. H_2SO_4 indigoblau, auf Zusatz von A. violettrot. — *5-Benzolazo-8-oxychinolin*, $C_{15}H_{11}ON_3$ (vgl. MATHEUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21 [1888]. 1644). Aus 8-Oxychinolin u. $C_6H_5 \cdot N_2Cl$ in sehr verd. Alkali, oder (in sehr reinem Zustand) in essigsaurer Lsg. Orangegelbe Nadeln aus A., F. 187°. Lsg. in A. gelb, in H_2SO_4 rot. Gibt mit $FeCl_3$ in A. eine tiefbraune Färbung. $C_{15}H_{11}ON_2 + HCl + 1\frac{1}{2} H_2O$. Orange Nadeln, F. 227° (Zers.). Wird durch W. hydrolysiert. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 4164—65. Okt. 1930. Tokio, Kitasato Inst.)

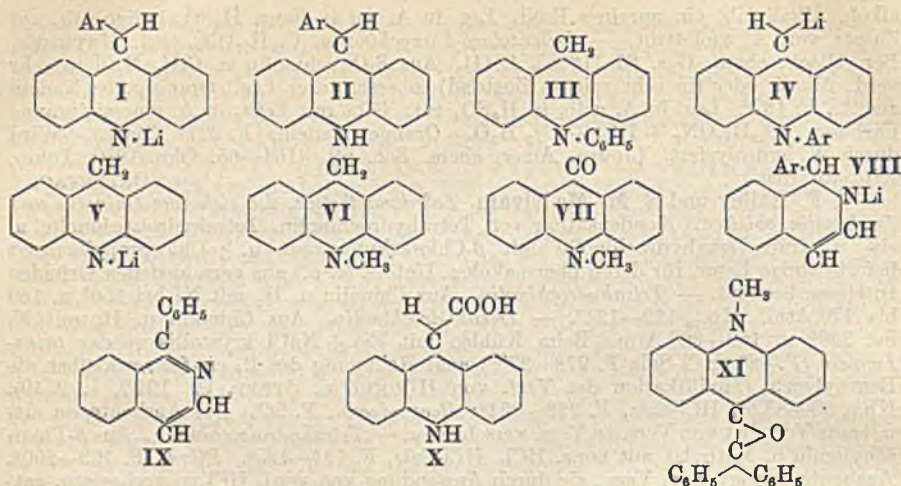
OSTERTAG.

C. F. Bailey und S. M. Mc Elvain, *Lokalanästhetica, die sich vom Chinolin und Isochinolin ableiten*. Kondensation von Tetrahydrochinolin, Tetrahydroisochinolin u. cis- u. trans-Dekahydrochinolin mit β -Chloräthylbenzoat u. γ -Chlorpropylbenzoat lieferte einige Ester, für deren pharmakolog. Unters. (s. u.) aus verschiedenen Gründen Interesse bestand. — *Tetrahydrochinolin*. Aus Chinolin u. H_2 mit Ni bei 150° u. 150 bis 170 Atm. Kp., 122—124°. — *Dekahydrochinolin*. Aus Chinolin u. H_2 mit Ni bei 200° u. 150—200 Atm. Beim Kühlen mit Eis + NaCl kristallisiert das *trans-Isomere* (F. 48°, HCl-Salz F. 278—279°) aus; Reinigung des fl. *cis-Isomeren* über die Benzoylverb. (Modifikation des Verf. von HÜCKEL u. STEFF, C. 1927. I. 2549). Kp., 83—83,5°, HCl-Salz, F. 222—224°; *Benzoylverb.*, F. 96°. Die Ausbeute an *cis- u. trans-Verb.* ist von Vers. zu Vers. verschieden. — *Tetrahydroisochinolin*. Aus β -Phenäthylamin u. Methylal mit konz. HCl. HCl-Salz, F. 194—195°. *Pikrat*, F. 199—200°. Ausbeute gering; beim Vers., sie durch Anwendung von verd. HCl zu verbessern, entstand *Methyl- β -phenäthylamin*, *Pikrat* F. 140—141°. — *β -Tetrahydrochinolinoäthylbenzoat*. HCl-Salz, F. 129—131°. — *γ -Tetrahydrochinolinopropylbenzoat*. HCl-Salz, F. 122—124°. Diese beiden Salze sind in W. stark hydrolysiert u. wurden nicht pharmakolog. untersucht. — *trans- β -Dekahydrochinolinoäthylbenzoat*. HCl-Salz (I), F. 155 bis 157°. — *trans- γ -Dekahydrochinolinopropylbenzoat*. HCl-Salz (II), F. 171—173°. — *cis- β -Dekahydrochinolinoäthylbenzoat*. HCl-Salz (III), F. 159—160°. — *cis- γ -Dekahydrochinolinopropylbenzoat*. HCl-Salz (IV), F. 155—156,5°. — *γ -Tetrahydroisochinolinopropylbenzoat*. HCl-Salz (V), F. 188—189°. — *γ -[Methyl- β -phenäthylamino]-propylbenzoat*, aus Methyl- β -phenäthylamin u. γ -Chlorpropylbenzoat. F. 128°. — Die anästhet. Wrkgg. der Dekahydrochinolinoverbb. I—IV (an Meerschweinchen intrautan u. an Kaninchenhornhaut) sind denen des Cocains ähnlich, die Giftigkeit ist erheblich geringer. Die geometr. Isomeren II u. IV haben ganz ähnliche Eigg., bei den geometr. Isomeren I u. III ist indessen die *cis-Verb.* (III) in jeder Beziehung (Anästhesie u. Giftigkeit) wirksamer als I. V wirkt je nach der Verabreichung sehr verschieden u. ätzt die Hornhaut an. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 4013—17. Okt. 1930. Madison [Wisconsin], Univ.)

OSTERTAG.

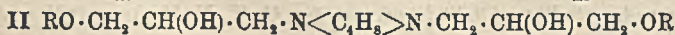
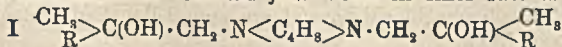
Ernst Bergmann, Otilie Blum-Bergmann und Alfred Freiherr von Christiani, *Über die Einwirkung von Lithiumalkylen auf Acridin und einige andere alkalioorganische Umsetzungen in der Acridinreihe*. Erwartungsgemäß addiert das Azomethinssystem im Acridin metallojan. Verb. Während die Umsetzung mit C_6H_5MgBr nur mäßig gut verlief, wurden mit den leicht zugänglichen Li-Arylen (ZIEGLER u. COLONIUS, C. 1930. I. 3044) (über die Zwischenprodd. I bei der Hydrolyse) in vorzüglicher Ausbeute 9-Aryl-9,10-dihydroacridine (II) erhalten. Formel II wurde dadurch bewiesen, daß für $Ar = C_6H_5$ das Prod. ident. war mit dem Reduktionsprod. (F. 169—170°) des 9-Phenylacridins; das 10-Phenyl-9,10-dihydroacridin (III) (ÜLLMANN u. MAAG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40 [1907]. 2515) schmilzt bei 122°. Außerdem müßten Verb. des Typus IV farbig sein. Auch aus 9,10-Dihydroacridin entsteht durch doppelte Umsetzung mit LiC_2H_5 ein farbloses Prod., dessen Formel V durch Umsetzung mit Jodmethyl zu VI bewiesen wurde; letzteres entsteht auch bei energ. Reduktion des Methylacridins (VII). Ebenso addieren sich Li-Aryle an Isochinolin; die Rk.-Prodd. (VIII) dehydrieren sich schnell; bei Verwendung von LiC_6H_5 wurde so 1-Phenylisochinolin (IX) erhalten (vgl. BERGSTROM u. Mc ALLISTER, C. 1930. II. 2653). — Die von SCHLENK u. BERGMANN (C. 1928. II. 1210) erhaltene 9,10-Dihydroacridin-9-carbonsäure (X) entsteht auch durch katalyt. Hydrierung von Acridin-9-carbonsäure. Ihr F. hängt — wie das in der Reihe des Dihydroacridins nicht selten der Fall zu sein scheint — von der Art des Erhitzens ab. Ein Isomeres, wie K. LEHMSTEDT vermutet (C. 1930. II. 64), gibt es nicht. — Das Di-Lithiumadditionsprod. des Methylacridons VII setzt sich mit Benzophenonchlorid normal um zum 9-Benzhydryliden-10-methyl-9,10-dihydroacridinoxid (XI).

Versuche. 9-Phenyl-9,10-dihydroacridin, $C_{19}H_{15}N$ (II, $Ar = C_6H_5$). Aus Acridin



u. Phenyllithium in Ä.; Hydrolyse u. Entfernung des unveränderten Acridins mit verd. H_2SO_4 . Aus Propylalkohol oder Bzl. weiche Nadeln, F. 170°. — *9-p-Anisyl-9,10-dihydroacridin*, $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{ON}$ (II, Ar = $p\text{-C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$). Analog mit *p*-Anisyllithium. Aus A. breite Nadeln, F. 183—184°. — *9-o-Tolyl-9,10-dihydroacridin*, $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}$ (II, Ar = $o\text{-C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$). Aus A. prismat. Nadeln, F. 185—186°. — *9-m-Tolyl-9,10-dihydroacridin*, $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}$ (II, Ar = $m\text{-C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$). Aus A. breite Blätter, F. 148—149°. — *9-α-Naphthyl-9,10-dihydroacridin*, $\text{C}_{23}\text{H}_{11}\text{N} + \text{C}_6\text{H}_6$ (II, Ar = $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$). Aus Bzl. farblose Prismen, F. 123° (Zers.). Das Bzl. läßt sich nicht ganz ohne Zers. entfernen. — *1-Phenylisochinolinpikrat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_4$. Aus Isochinolin u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$; Hydrolyse, Dest. (Kp. 195—200°), Krystallisation aus $\text{W}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (2:3) (F. 80°), Pikratbdg. in A. Aus Propylalkohol gelbe Prismen, F. 165° (ROSEN MUND, NOTHNAGEL u. RIESEN-FELDT, C. 1927. I. 1840). — *1-p-Anisylisochinolinpikrat*, $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_4$. Darst. analog. Aus sd. Amylalkohol gelbe Nadelchen, F. 191°. — *10-Methyl-9,10-dihydroacridin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$ (VI). Aus VII mit Na u. Amylalkohol oder aus Dihydroacridin durch aufeinanderfolgende Einw. von LiC_2H_5 u. Jodmethyl. Aus PAE. derbe Prismen vom F. 93 bis 95°. — *9-Acridincarbonsäuremethylester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Aus der Säure (Darst. nach LEHMSTEDT u. WIRTH, C. 1928. II. 2363) mit äth. Diazomethan. Aus Propylalkohol Aggregate von Nadeln, F. 128—130°. — *9,10-Dihydroacridin-9-carbonsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (X). Aus Acridin-9-carbonsäure durch katalyt. Hydrierung in Propylalkohol. Aus 30%ig. Essigsäure Prismen, F. 205° (Zers.) bei langsamem Erhitzen. *Methylester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, aus der Säure mit Diazomethan oder aus 9-Acridincarbonsäuremethylester durch Hydrierung dargestellt, aus Propylalkohol prismat. Stäbe vom F. 160 bis 162°. — *9-Benzhydryliden-10-methyl-9,10-dihydroacridinoxid*, $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{ON}$ (XI). Aus dem rotvioletten Methylacridondilithium mit Benzophenonchlorid. Aus Propylalkohol farblose Prismen, F. 242°. (LIEBIGS Ann. 483. 80—89. 27/10. 1930. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) BERGMANN.

E. Fourneau und B. Samdahl, *Über zwei neue Reihen von Lokalanästheticis, welche sich vom Peperazin ableiten*. Im Anschluß an frühere Unterss. (C. 1930. I. 1474) haben Vff. Aminoalkohole vom Typus I u. II (R = C_3H_7 bis C_7H_{15}) synthetisiert. Von den Butylderivv. ab wirken diese Verb. deutlich anästhesierend auf der Zungenspitze. Die Wrkg. nimmt mit steigendem Mol.-Gew. zu; die Heptylderivv. wirken auf die Hornhaut des Kaninchens 9,1- u. 22,5-mal so stark als Cocain. Alle Verb. reizen die Schleimhäute u. besonders die Hornhaut. Die Verb. wurden wieder mittels der betreffenden Äthylenoxyde dargestellt. Ausbeuten meist fast quantitativ. Die Dihydrochloride u. Pikrate krystallisieren gut. Die Basen sind wl. in W., sonst ll. u. können mittels Tüpfelprobe auf Lackmus- u. Kongopapier gut titriert werden, beide bas. Funktionen nacheinander. Obwohl jede Verb. in einer rac. u. einer Mesoform



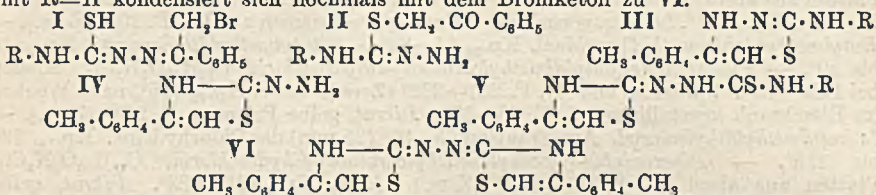
existieren kann, u. obwohl sich die Äthylenoxyde nach 2 Richtungen öffnen können, sind Isomere bisher nicht angetroffen worden.

Versuche. *Propylmethyl-[chlormethyl]-carbinol*. Aus Chloraceton u. C_3H_7MgBr . Kp.₃₀ 78—80°. — *Propylmethyläthylenoxyd*. Aus vorigem mit konz. NaOH. Kp._{75.6} 108 bis 110°, charakterist. riechend. — *Piperazinbis-[propyldimethylcarbinol]-dihydrochlorid*, $C_{16}H_{28}O_2N_2Cl_2$ (nach I). 1 Mol. geschmolzenes Piperazinhydrat langsam mit 2 Moll. des vorigen versetzen, 4 Stdn. unter Rückfluß auf 120—130° erhitzen (oft schütteln), in Ä. lösen, mit wenig W. waschen, mit 10%ig. HCl ausziehen, im Vakuum einengen. Platten aus absol. A., F. 220—221° (Zers.), ll. in W., unl. in Ä. Daraus mit NaOH u. Ä. die Base, Kp.₃ 171°, farb- u. geruchlos. *Pikrat*, gelbe Prismen aus W., F. 206° (Zers.). — *Butylmethyl-[chlormethyl]-carbinol*, Kp.₂₀ 84—86°. — *Butylmethyläthylenoxyd*, Kp.₂₀ 45 bis 50°. — *Piperazinbis-[butyldimethylcarbinol]-dihydrochlorid*, $C_{18}H_{30}O_2N_2Cl_2$. Analog bei 125—135°. Plättchen aus W., F. 221—222° (Zers.). *Base*, Kp.₂₅ 188°, nach Wochen im Eisschrank kristallisierend, F. 36—37°. *Pikrat*, gelbe Prismen, F. 202° (Zers.). — *Isobutylmethyläthylenoxyd*. Aus Fraktion 65—95° (25 mm) des Chlorhydrins. Kp._{75.4} 120 bis 125°. — *Piperazinbis-[isobutyldimethylcarbinol]-dihydrochlorid*, $C_{18}H_{30}O_2N_2Cl_2$, Platten aus absol. A., F. 221—222° (Zers.). *Base*, Kp.₃ 181—183°. *Pikrat*, gelbe Nadeln aus W., F. 206—207° (Zers.). — *Isoamylmethyläthylenoxyd*. Aus Fraktion 78—118° (20 mm) des Chlorhydrins. Kp.₁₇ 62—64°, rosenartig riechend. — *Piperazinbis-[isoamyldimethylcarbinol]-dihydrochlorid*, $C_{20}H_{34}O_2N_2Cl_2$. Bei 130—140°. Sofort in verd. HCl aufnehmen, mit Ä. waschen usw. Aus W., F. 228° (Zers.). *Base*, Plättchen, F. 57—58°. *Pikrat*, gelbe rhomb. Platten, F. 208—209° (Zers.). — *Hexylmethyläthylenoxyd*. Aus Fraktion 110—140° (45 mm) des Chlorhydrins. Kp.₃₀ 77—80°. — *Piperazinbis-[hexyldimethylcarbinol]-dihydrochlorid*, $C_{22}H_{38}O_2N_2Cl_2$, Platten aus absol. A., F. 230° (Zers.). *Base*, Nadeln, F. 36—38°. *Pikrat*, gelbe rhomb. Platten aus A., F. 190 bis 191° (Zers.). — *Heptylmethyläthylenoxyd*. Aus Fraktion 120—130° (18 mm) des Chlorhydrins. Kp.₁₈ 90—95°. — *Piperazinbis-[heptyldimethylcarbinol]-dihydrochlorid*, $C_{24}H_{42}O_2N_2Cl_2$, Platten aus absol. A., F. 228—229° (Zers.), wl. in W. *Base*, Nadeln, F. 40—41°. — *Propyloxychlorpropanol*, $C_3H_7O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. Nach dem Verf. von FOURNEAU u. RIBAS (C. 1927. I. 896). Kp.₁₅ 92—95°, charakterist. riechend. — *Propyloxypropylenoxyd*. Aus vorigem mit konz. NaOH. Kp.₈₀ 75—77°, charakterist. riechend. — *Piperazinbis-[(propyloxyethyl)-methylcarbinol]-dihydrochlorid*, $C_{16}H_{28}O_3N_2Cl_2$ (nach II). Wie oben (120—130°, 4 Stdn.). Piperazin, Äthylenoxyd u. W. im Vakuum abdest., in Aceton lösen, HCl-Gas einleiten. Kristalle aus absol. A., Zers. gegen 213°, F. gegen 223°, ll. in W., zl. in A., fast unl. in Aceton, Ä. *Base*, Kp._{3.3} 209 bis 211°. *Pikrat*, citronengelbe Prismen aus W., F. 172—174° (Zers.). — *Butyloxychlorpropanol*, Kp.₄₀ 122—124°. — *Butyloxypropylenoxyd*, Kp.₅₀ 79—80°. — *Piperazinbis-[(butyloxyethyl)-methylcarbinol]-dihydrochlorid*, $C_{18}H_{30}O_3N_2Cl_2$. Bei 130—140°. Platten, Zers. gegen 217°, F. gegen 227°. *Base*, Kp._{2.7} 226—228°. *Pikrat*, gelbe Platten aus W. oder A., F. 176—177° (Zers.). — *Isobutyloxychlorpropanol*, Kp.₂₀ 100—102°. — *Isobutyloxypropylenoxyd*, Kp.₂₀ 58—60°. — *Piperazinbis-[(isobutyloxyethyl)-methylcarbinol]-dihydrochlorid*, $C_{18}H_{30}O_3N_2Cl_2$, aus absol. A., Zers. gegen 225°, F. gegen 240°. *Base*, Kp.₃ 210—214°, im Eisschrank kristallisierend. *Pikrat*, gelbe Platten aus W., F. 177—179° (Zers.). Daneben wurde sehr wenig eines wl. Hydrochlorids isoliert, Zers. gegen 225°, F. gegen 245°; daraus ein Pikrat von F. gegen 238°. — *Isoamyloxypropylenoxyd*, Kp.₁₅ 78—82°. — *Piperazinbis-[(isoamyloxyethyl)-methylcarbinol]-dihydrochlorid*, $C_{20}H_{34}O_3N_2Cl_2$, Platten aus absol. A., F. gegen 220°. *Base*, gelbliche Kristalle, F. 40—42°. *Pikrat*, gelbe Platten aus W., F. 186° (Zers.). — *Hexyloxypropylenoxyd*. Aus Fraktion 140—160° (18 mm) des Chlorhydrins. Kp.₂₀ 98—105°. — *Piperazinbis-[(hexyloxyethyl)-methylcarbinol]-dihydrochlorid*, $C_{22}H_{38}O_3N_2Cl_2$. Bei 150 bis 160°. Reinigung über die ölige Base, dann mit Aceton. Platten aus absol. A., Zers. gegen 220°, F. gegen 233°. *Pikrat*, gelbe Prismen aus W., F. 181—182° (Zers.). — *Heptyloxypropylenoxyd*. Aus Fraktion 140—150° (18 mm) des Chlorhydrins. Kp.₁₈ 125 bis 130°. — *Piperazinbis-[(heptyloxyethyl)-methylcarbinol]-dihydrochlorid*, $C_{24}H_{42}O_3N_2Cl_2$, Platten aus absol. A., Zers. gegen 215°, F. gegen 238°. *Base* ölig. *Pikrat*, gelbe Nadeln aus W., F. 180—181° (Zers.). (Bull. Soc. chim. France [4] 47. 1003—16. Sept. 1930. Paris, Inst. PASTEUR.)

LINDENBAUM.

Prafulla Kumar Bose und Birendra Kumar Nandi, Thiodiazine. VI. (V. vgl. C. 1927. II. 1706.) Ob die Kondensation von ω -Bromacetophenon mit einem Thiosemicarbazid, bei welcher als Endprod. ein 1,3,4-Thiodiazin entsteht (I, II. u. V. Mitt.), zuerst zu einer Verb. vom Typus I oder II führt, konnte bisher nicht sicher entschieden

werden, da sich Zwischenprodd. nicht fassen ließen. II ist deshalb wahrscheinlicher, weil sich die Thiazole, welche in wechselnden Mengen neben den Thiodiazinen auftreten, nur aus diesem Typus bilden können. — *p*-Methyl- ω -bromacetophenon kondensiert sich mit 4-substituierten Thiosemicarbaziden zu 1,3,4-Thiodiazinen vom Typus III, deren Konst. daraus folgt, daß sie nicht mit Aldehyden u. Ketonen reagieren. Mit Thiosemicarbazid selbst liefert das Bromketon das Thiazol IV. Konst.-Beweis durch Darst. des Acetyl- u. Benzylidenderiv. u. direkte Synthese dieser aus Acetyl- u. Benzylidenthiosemicarbazid. — Aus IV erhält man in bekannter Weise die Verb. V. Die mit R=H kondensiert sich nochmals mit dem Bromketon zu VI.



Versuche. 2-Oxo-4-*p*-tolyl-2,3-dihydrothiazolhydraton, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}$ (IV). Komponenten (je 1 Mol.) in absol. A. geschüttelt, schließlich 15–20 Min. gekocht, mit A. verd., Hydrobromid in sd. verd. HCl gel., Filtrat mit Soda neutralisiert, Krystalle nochmals aus HCl + Soda umgefällt. Nadeln aus CH_3OH , F. 178°. Hydrochlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{ClS}$, Platten aus 20%_{ig} HCl, dann A., F. 133°. — Benzylidenderiv., $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$. 1. Aus IV wie üblich. 2. Aus Benzaldehydthiosemicarbazon u. Bromketon wie oben, Base mit Pyridin u. W. gefällt. Nadeln aus A., F. 205°. — Isopropylidenderiv., $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$. Mit sd. Aceton, mit W. gefällt. Gelbliche Krystalle aus A., F. 230°. — Benzoylderiv., $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ON}_3\text{S}$, Nadeln aus A., F. 201°. — Acetylderiv., $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ON}_3\text{S}$. 1. Aus IV mit sd. Acetanhydrid + etwas Pyridin. 2. aus 1-Acetylthiosemicarbazid u. Bromketon in sd. A. Nadeln aus A., oder CH_3OH , F. 195°. — 2-Oxo-4-*p*-tolyl-2,3-dihydrothiazolthiosemicarbazon, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2$ (V, R=H). IV mit K-Rhodanid in HCl-Gas enthaltend absol. A. 6–7 Stdn. gekocht, Filtrat eingengt. Rötliche Platten aus A., F. 218°. — Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$ (VI). Aus vorigem u. Bromketon wie oben. Nadeln aus A., F. 120°. — 2-Oxo-4-*p*-tolyl-2,3-dihydrothiazol-[4-methylthiosemicarbazon], $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$ (nach V). Aus IV u. Methylsulfid in A. Gelbliche Nadeln aus CH_3OH , F. 146°. — Analog: 4-Phenylthiosemicarbazon, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2$, aus A., F. 191°. 4-*o*-Tolylthiosemicarbazon, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$, rötliche Nadeln aus A., F. 174°. 4-*p*-Tolylthiosemicarbazon, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$, gelblich, kristallin. aus A., F. 166°. — 2-[Methylamino]-5-*p*-tolyl-1,3,4-thiodiazin, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$ (nach III). Aus 4-Methylthiosemicarbazid u. Bromketon in sd. A., Hydrobromid wie oben zers. Nadeln aus A., F. 249°. Hydrochlorid, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{ClS}$, Platten aus verd. A., F. 195°. — 4-Isobutylthiosemicarbazid, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$. Durch Eintropfen von Isobutylsulfid in eisgekühlte alkoh. Lsg. von N_2H_4 -Hydrat. Seidige Nadeln aus A., F. 79°. Benzylidenderiv., seidige Nadeln, F. 125°. Isopropylidenderiv., seidige Platten, F. 112°. — 2-[Isobutylamino]-5-*p*-tolyl-1,3,4-thiodiazin, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$. Aus vorigem wie oben. Nadeln aus A. (Kohle), F. 159°. Hydrochlorid, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{ClS}$, Blättchen aus A., F. 125°. Acetylderiv., $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ON}_3\text{S}$, hellgelbe Krystalle aus A., F. 167°. — Analog: 2-Anilino-5-*p*-tolyl-1,3,4-thiodiazin, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$, Nadeln aus A., F. 198°. Hydrochlorid, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{ClS}$, Platten aus verd. A., F. 135°. Acetylderiv., $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ON}_3\text{S}$, aus A., F. 170°. — 2-*o*-Toluidino-5-*p*-tolyl-1,3,4-thiodiazin, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$, Nadeln, F. 179°. Hydrochlorid, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$, Krystalle aus verd. A., F. 171°. Acetylderiv., $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{ON}_3\text{S}$, Nadeln aus A., F. 199°. — 2-*p*-Toluidino-5-*p*-tolyl-1,3,4-thiodiazin, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$, Prismen aus A.- CH_3OH , F. 187°. Hydrochlorid, aus A., F. 199°. Acetylderiv., $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{ON}_3\text{S}$, Prismen aus A., F. 154°. (Journ. Indian chem. Soc. 7. 733–39. Aug. 1930. Calcutta, Univ.)

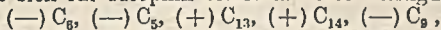
LINDENBAUM.

A. E. Tschitschibabin und N. A. Preobraschenski, Über die Synthese der Pilopsäuren und die Struktur des Pilocarpins. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 1083–95. 1930. — C. 1930. I. 1793.)

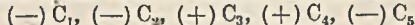
TAUBE.

Hermann Emde, Über Diastereomerie. VI. Konfiguration der Morphinalkaloide. (V. vgl. C. 1930. I. 2406.) Auf Grund der Arbeiten von ROBINSON u. von SCHÖPF hält Vf. die Formel des Morphins (I, nach dem Schema der Kohlehydrate geschrieben, weil sich die fünf asymm. C-Atome 6, 5, 13, 14 u. 9 in n. Kette befinden) für so sicher, daß mit Hilfe des Prinzips der opt. Superposition Aussagen über die Konfigurationsverhältnisse, im besonderen über die Einzelbeträge der Asymmetriezentren (dem

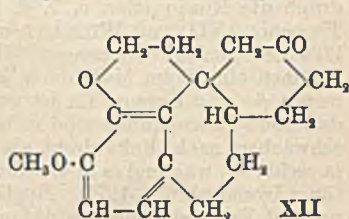
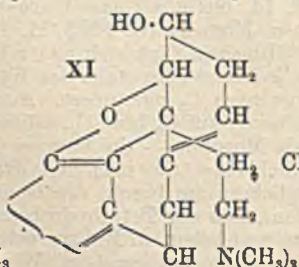
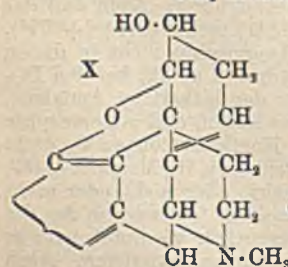
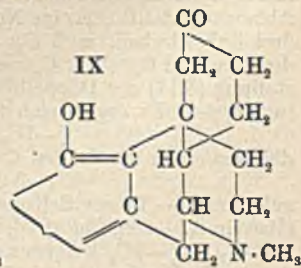
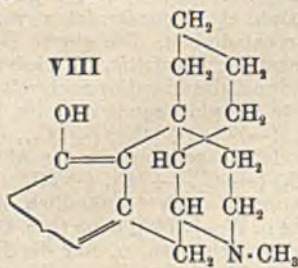
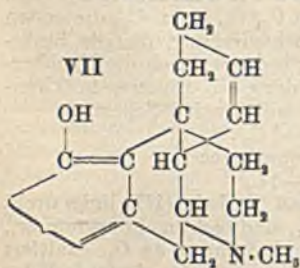
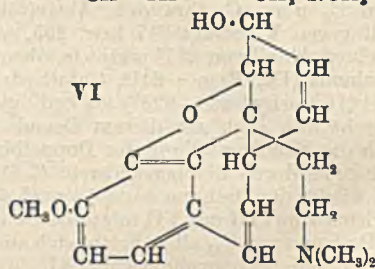
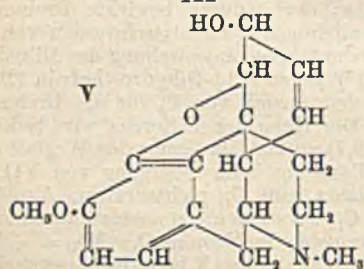
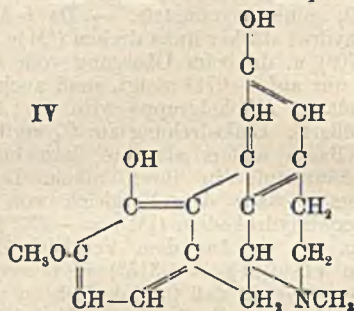
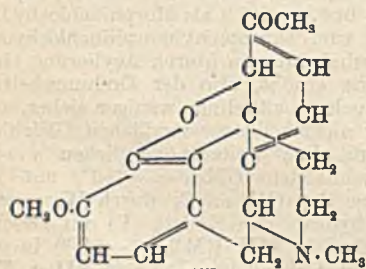
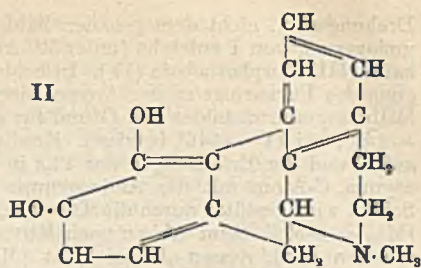
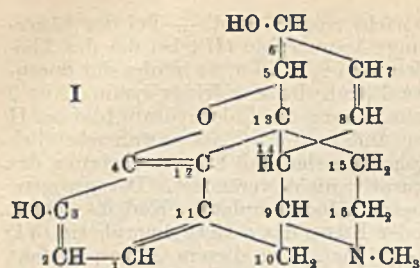
Drehungssinn, nicht dem genauen Zahlenwert nach) möglich sind. — Bei der Säureumlagerung von I entsteht (unter W.-Abspaltung) Apomorphin (II), bei der des Thebains (III) Morphothebain (IV). In beiden Fällen wird 6, 5, 13 u. 14 infolge der Sprengung des Furanrings u. der Aromatisierung des Tetrahydrobenzolrings symm. Nur 9 bleibt asymm. u. bildet den Grund für die Linksdrehung der Chlorhydrate (die bei II — 149°, bei IV — 146° beträgt). Configurative Änderung an C₉ ist unwahrscheinlich auf Grund der Erfahrungen des Vf.s in der Ephedrinreihe, daß Säureumlagerung das asymm. C-Atom mit der Aminogruppe konfiguratив nicht verändert. Der gezogene Schluß wird gestützt durch die Tatsache, daß aus dem Jodmethylat des Kodeins (V) mit [M]_D = —362° beim Abbau nach HOFMANN oder EMDE das α-Methylmorphetin (VI) erhalten wird, dessen Jodmethylat [M]_D = —58° hat. Bei diesem Abbau verliert nur C₉ seine Asymmetrie. — Da 6-Acetylmorphinchlorhydrat u. Diacetylmorphinchlorhydrat stärker links drehen ([M]_D = —593 bzw. —619°) als Morphinchlorhydrat (—370°) u. da beim Übergang vom Diacetyl- zum Dipropionylmorphinchlorhydrat [M]_D nur auf —671° steigt, muß auch C₆ linksdrehend sein (durch Acylierung einer sekundären Alkoholgruppe wird die Asymmetrie erhöht, also der Drehungsbeitrag vergrößert). Linksdrehung am C₆ ergibt sich auch — allerdings weniger sicher, weil freie Basen anders als ihre Salze infolge der nicht selbstverständlichen Gleichheit der Säurestufe in ihren alkoh. Lsgg. nicht ohne weiteres verglichen werden können. — aus dem Vergleich von 7,8-Dihydrokodein ([M]_D = —459°) mit Dehydroxydihydrokodein ([M]_D = —232°), in dem das OH an C₈ durch Wasserstoff ersetzt ist. — Aus dem Vergleich des Chlorhydrats von Kodein (V) mit Desoxykodein VII ([M]_D = +315°) u. Desoxydihydrokodein VIII ([M]_D = —147°) in wss. Lsg. ergibt sich, daß C₅ linksdrehend u. C₁₄ rechtsdrehend ist. Denn in VII u. VIII haben C₉ u. d. C₅ ihre opt. Aktivität verloren; der dadurch bewirkte Drehungsabfall gegen V beträgt 717 bzw. 255, während alleiniges Symmetrischwerden von C₉ nur einen Abfall von 227° ergibt (s. oben). Die schwächere Linksdrehung des Dihydrothebainons (IX, Base —241°, Chlorhydrat —171°) gegen 8,14-Dihydrothebain (Base —844°, Chlorhydrat —623°) ist bedingt durch den Ausfall von C₅ für die Drehung; C₅ dreht also auch aus diesem Grunde links. Die Höhe der Differenz wird bedingt durch die Nachbarstellung der Doppelbindung (6,7) zu C₅. Da ferner der Wegfall der Exaltation durch die benachbarte (7,8) Doppelbindung beim Übergang von VII zu VIII wieder die Drehung von (+) nach (—) umkehrt, muß C₁₄ rechtsdrehen. Aus dem Vergleich von VIII mit VII folgt noch, daß C₁₃ u. C₁₄ z u s a m m e n nach rechts drehen. Der Drehsinn von C₁₃ allein ergibt sich aus dem Vergleich des Neopins (X; [M]_D = +54°) mit dem β-Methylmorphomethin (XI, [M]_D = +1192°), das aus X beim HOFMANNschen Abbau entsteht. Da im Neopin C₁₄ symmetr. ist u. von C₆, C₅, C₉ u. C₁₃ die ersten drei links drehen, muß C₁₃ rechtsdrehen. Die starke Rechtsdrehung, die die Linksdrehung von C₅, C₆ u. C₉ zusammen übertrifft, ist wieder bedingt durch die Nachbarstellung (8,14) der Doppelbindung, die überdies noch mit der C—N-Bindung in 9 konjugiert ist. Es ergibt sich für Morphin somit dasselbe konfigurative Schema:



das der einen der beiden Cyclohexacetalformen der Aldehydosen:



zukommt. — Dieses Schema macht auch verständlich, daß Thebain (III) links dreht (Base in A. —680, Chlorhydrat in W. —574°); denn C₆ u. C₁₄ sind nicht mehr asymmetr., (+)C₁₃ u. (—)C₉ kompensieren sich etwa, u. nur die Linksdrehung an C₅, exalziert durch die Konjugation 6, 7, 8, 14, bleibt als ausschlaggebend übrig. Auch daß das Thebenon (XII) von WIELAND u. KOTAKE (C. 1925. II. 1441) rechts dreht (+277°), läßt sich analog voraussagen. Hingegen fügt sich das α-Isomorphin nicht in diesen Rahmen ein: Beim Morphin u. α-Isomorphin steht das Hydroxyl an C₆, bei den Isomeren β- u. γ-Isomorphin ist es nach C₈ gewandert. Aus der bisherigen Annahme, daß diese Paare epimer sind in bezug auf C₆ bzw. C₈, müßte folgen, daß α-Isomorphin schwächer nach links dreht als Morphin — die epimere Konfiguration an C₆ dreht ja rechts —, während es in Wirklichkeit stärker nach links dreht ([α]_D für Morphin —133, für α-Isomorphin —167°). Möglicherweise beruht die Isomerie aber nicht oder nicht nur auf Epimerie, sondern darauf, daß der Tetrahydrobenzolring (ebenso wie der des Cyclohexans) nicht „eben“ ist, was schon J. BREDT gelegentlich vermutet hat; er kann in zwei räumlich isomeren Formen (Sessel- u. Wiegenform) existieren. Auch bei Voraussetzung ebener Ringe sind übrigens solange C₁₃ asymmetr. bleibt, nicht alle 5 Ringe des Morphins in einer Ebene anzuordnen, einer von ihnen muß gegen die



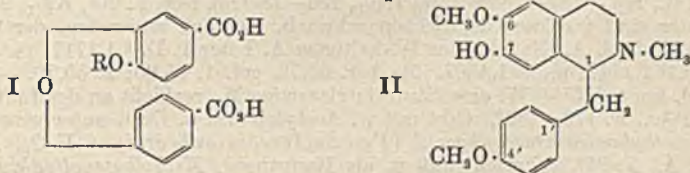
Ebene der 4 anderen einen Winkel bilden. Verliert C_{13} seine Asymmetrie, so können alle 5 Ringe in einer Ebene liegen. — VI. weist schließlich darauf hin, daß zu opt.

Konfigurationsbestzt. nach der hier angewandten Methode „übereinstimmende Zustände“ verglichen werden müssen.

Versuche. *Morphothebainchlorhydrat*, $C_{18}H_{20}O_3NCl$ (IV). Aus der zweihundertfachen Menge 95%ig. A. Ist außerordentlich oxydabel. — *Kodeinjodmethylat*, $C_{19}H_{24}O_3 \cdot NJ$. Aus Kodeinbase u. Jodmethyl in Methylalkohol. Aus W. farblose Krystalle mit 2 H_2O . — *6-Acetylmorphinchlorhydrat*, $C_{19}H_{22}O_4NCl$. Die von früheren Autoren erhaltenen α - u. β -Formen dieser Verb. unterscheiden sich nicht dadurch, daß in einen das alkoh. OH an C_6 , im anderen das phenol. an C_3 acetyliert ist; vielmehr dürfte die β -Form dem α -Isomorphin zugehören. Untersucht wurde die α -Form, aus Diacetylmorphinchlorhydrat durch Hydrolyse mit sd. W. Aus W. schöne Nadeln mit 3 H_2O . — *Dipropionylmorphin*, $C_{23}H_{27}O_5N$. Aus Aceton farblose (wohl monoklin-hemimorphe) Krystalle vom F. 107° . *Chlorhydrat*, $C_{23}H_{25}O_5NCl$, in Essigester mit äther. HCl dargestellt. F. 210° (unscharf) unter Rotfärbung. (Helv. chim. Acta 13. 1035—58. 1/10. 1930.)

BERGMANN.

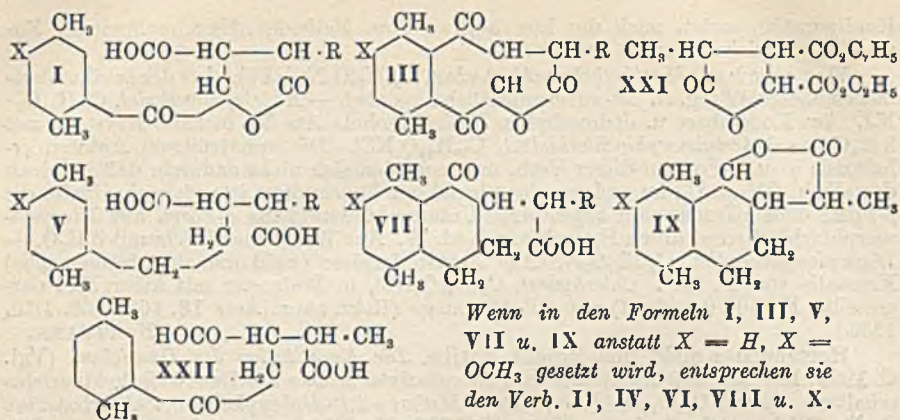
Heisaburo Kondo und Zoichi Narita, *Die Konstitution des Dauricins*. (Vgl. C. 1929. II. 1926 u. früher.) Die durch oxydativen Abbau des Des-N-methylauricins erhaltene Säure $C_{15}H_{12}O_6$ (l. c.) ist *6-Methoxy-1,1'-diphenyläther-3,4'-dicarbonsäure* (I, $R=CH_3$), welche SPÄTH u. PIKL (C. 1929. II. 2201) synthetisiert haben. — Um die Stellung des phenol. OH im *Dauricin* zu bestimmen, haben Vff. *O-Äthylauricinbromäthylat* dargestellt u. dem HOFMANNschen Abbau unterworfen, wobei *Dimethyläthylamin* u. *Des-N-äthylauricin*, $C_{20}H_{22}O_3$ bzw. $C_{20}H_{24}O_4$, erhalten wurden. Letzteres lieferte, mit $KMnO_4$ in Aceton oxydiert, *6-Äthoxy-1,1'-diphenyläther-3,4'-dicarbonsäure* (I, $R=C_2H_5$), deren Konst. durch Synthese von I ($R=CH_3$) aus bestätigt wurde. Folglich muß das OH im Dauricin am C_6 oder C_7 sitzen. Wahrscheinlicher ist C_7 , da C_1 meist leicht wegoxydiert wird. Dauricin würde dann Formel II erhalten. — FALTIS u. FRAUENDORFER (C. 1930. I. 3314) schreiben dem Dauricin eine dimolekulare Formel zu. Vff. erhielten jedoch für Dauricin u. α -Methylauricinnethylmethin Mol.-Gew.-Werte, welche den einfachen Moll. entsprechen.



Versuche. *O-Äthylauricinbromäthylat*. In sd. CH_3OH mit C_2H_5Br u. 1 Mol. KOH. Gelbes Pulver, Zers. $136-139^\circ$. *Chloroplatinat*, $(C_{23}H_{32}O_3N)_2PtCl_6$, bräunliche Krystalle, Zers. $215-218^\circ$. — α -*O-Äthylauricinnäthylmethin*. Aus vorigem mit sd. 20%ig. KOH. Gelbes Pulver aus Bzl., opt.-inakt. Mit CH_3J in sd. CH_3OH : *Jodmethylat*, $C_{24}H_{34}O_3NJ$, gelbes Pulver, Zers. $162-165^\circ$. — Letzteres in verd. A. mit Ag_2O umgesetzt, mit 20%ig. KOH dest. *Dimethyläthylamin* identifiziert als *Chloraurat*, $(C_4H_{12}N)AuCl_4$, Zers. 234° . *Des-N-äthylauricin* scheidet sich als gelbes Pulver ab. — *6-Äthoxy-1,1'-diphenyläther-3,4'-dicarbonsäure* (I, $R=C_2H_5$), nach Reinigung über das Na-Salz Tafeln aus Phenol, F. $276-279^\circ$. — Synthese: I ($R=CH_3$) in wenig Phenol mit konz. HJ erhitzt, mit W.-Dampf dest., ausgeäthert. *6-Oxy-1,1'-diphenyläther-3,4'-dicarbonsäure* bildet Tafeln aus Phenol, F. 282° . Diese in CH_3OH mit C_2H_5Br gekocht, abdest., Prod. in verd. Soda gel., Filtrat angesäuert, ausgeäthert. Tafeln aus Phenol, F. $276-277^\circ$. Der in Soda unl. Teil ist der *Äthylester*, der mit alkoh. KOH dieselbe Säure liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2420—23. 15/10. 1930. Tokio, ITSUU-Lab.)

LINDENBAUM.

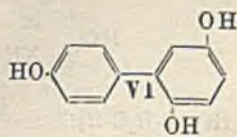
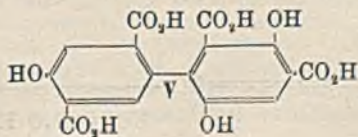
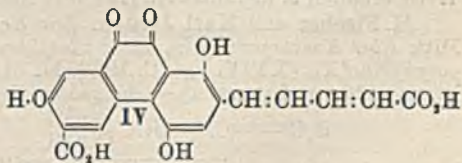
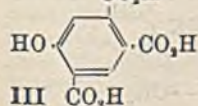
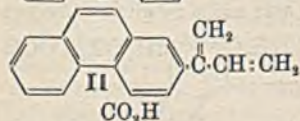
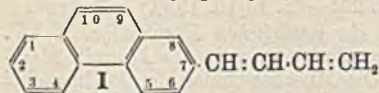
A. E. Tschitschibabin und M. N. Schtschukina, *Synthesen auf dem Gebiete der Santoninderivate*. Der aufgefundenen Weg zur Synthese von Santoninderiv., u. speziell zur Synthese von *Desmoroportunin* unterscheidet sich von den Wegen von CLEMO, HAWORTH u. WALTON (C. 1930. II. 1996) u. BERGS (C. 1930. II. 732) u. schließt sich eng an die Synthese der Pilopsäuren von TSCHITSCHIBABIN u. PREOBRA-SHENSKI (C. 1930. I. 1793) an. — Durch Red. des Ketocarbonyls in den Prodd. VII u. VIII u. darauffolgende Lactonschließung können Substanzen erhalten werden, die, wenn $R=CH_3$ ist, Strukturformeln besitzen, die nach CLEMO etc. (l. c.) sich für den *Methyläther des Desmoroportunins* (X) u. weiterhin für das *Hyposantonin* (IX) als richtig erwiesen haben.



Versuche. *Methylbernsteinsäure*, aus α -Brompropionsäureester + Na-Malonester. Ihr Anhydrid gibt mit w. A. u. HCl *Methylbernsteinsäureäthylester*. Dieser gibt mit Oxalsäureester u. Na-Äthylat das Na-Deriv. des *Oxalymethylbernsteinsäureesters*, COOR·CHR·CH·COOR(CO·COOR), der daraus mit H₂SO₄ erhaltene freie Ester (wahrscheinlich ein Gemisch von Stereoisomeren) zers. sich beim Dest. unter vermindertem Druck in *Propantricarbonsäureester* u. CO₂ u. gibt bei der Red. mit amalgamiertem Al in Ä. ein Gemisch der Ester von drei stereoisomeren *Oxysäuren*, COOR·CHR·CH(COOR)·CH(OH)·COOR. Bei der Dest. unter vermindertem Druck (185 bis 200°) trat Abspaltung von A. unter Lactonringbildung ein. Von den vier möglichen Stereoisomeren konnten 3 verschiedene *Lactonsäuren* C₁₁H₁₆O₈ (XXI) erhalten werden: 1. fl., Kp.₁₃ 182—183°; 2. fl., Kp.₁₃ 186—187°; 3. fest, F. 70°, Kp.₁₃ 200—204°. Die fl. Ester sind farblose Öle, riechen schwach, ziemlich angenehm, der feste gibt Prismen, aus absol. A., Nadeln, aus W.-haltigem A. Ester 1. D.²⁰ 1,1717; n_D = 1,4498. Ester 2. D.²⁰ 1,1747; n_D = 1,4507. M_D ber. 55,76, gef. 1. 55,90; 2. 55,79. — Ester 1. gibt mit sd. konz. HCl + W. eine Säure 1; glasartige M., zerfließt an der Luft, Nadeln, aus Ä. + PAe., F. 179—182°. Gibt mit w. Acetylchlorid u. Dest. unter vermindertem Druck *Dimethylmaleinsäureanhydrid* (*Pyrocinchensäureanhydrid*), C₆H₆O₃, 11ättchen aus absol. Ä., F. 95°, schmeckt süß u. als Hauptprod. *Methylbutanoliddicarbonsäureanhydrid*, C₇H₈O₅; Nadeln, aus Aceton + absol. Ä., F. 162°; gibt in W. die *3-Methylbutanolid-1,2-dicarbonsäure*, C₇H₈O₅; Nadeln, aus Ä. + PAe., F. 181—182°; ident. mit der aus dem Ester 1. direkt erhaltenen Säure 1 (s. o.). — Das Anhydrid gibt mit sd. Anilin das *Anilid* C₁₉H₁₈O₄N₂, Nadeln, aus wss. A., F. 212—214°. — Ester 2 gibt mit verd. HCl eine Säure 2. Prismen, aus h. W., F. 186°, nicht ident. mit Säure 1. Gibt mit sd. Acetylchlorid das Anhydrid von Säure 1 vom F. 162°. — Die beiden Säuren aus den fl. Estern scheinen im Verhältnis der cis-trans-Isomerie zueinander zu stehen. — Der feste Ester 3. gibt mit sd. HCl über ihr Ba-Salz (in W. zvl. Nadeln) Säure 3., C₇H₈O₅, Nadeln, aus Ä. + PAe., F. 185°. Gibt mit Acetylchlorid ihr *Anhydrid*, C₇H₈O₅, weiße Krystalle, F. 200—201°, gibt mit W. die Säure vom F. 185° zurück. Daneben bilden sich auch kleine Mengen des Anhydrids vom F. 162°. Auch bei der Dest. des Anhydrids vom F. 201° unter vermindertem Druck u. beim Kochen mit Anilin, wobei das Anilid vom F. 212—214° entsteht, tritt Isomerisierung ein. Danach ist das Anhydrid vom F. 162° das stabilste. — Das Anhydrid vom F. 162° gibt mit p-Xylol in Bzl. mit AlCl₃ unter Kühlung die *Ketolactonsäure* C₁₅H₁₆O₅ (I); weißes, krystallin. Prod., aus wss. A. u. Chlf., F. 171—173°. Bei längerem Erwärmen mit konz. H₂SO₄ Zers., bei kurzem stereoisomere Umlagerung zu der isomeren *Säure* C₁₅H₁₆O₅, Nadeln, aus h. W., F. 150°. — Diese zweite Säure entsteht auch bei der Kondensation des Chloranhydrids der Ausgangssäure in Ggw. von AlCl₃, das mittels SOCl₂ erhalten wurde. — Bei der Red. der beiden isomeren *3-Methyl-2-dimethylbenzoylbutanolid-1-carbonsäuren* vom F. 172—173° u. 150° nach CLEMMENSEN mit amalgamiertem Zn u. konz. HCl am Rückflußkühler entsteht dieselbe Verb. C₁₇H₂₀O₄ (V); Krystalle, aus wss. A. oder Bzl., F. 161—163°. — Die Säure vom F. 150° gibt dagegen mit amalgamiertem Zn u. sd. Essigsäure Verb. C₁₅H₁₈O₅ (XXII); krystallin. Aggregate, F. 169—172°; entsteht ebenso auch bei der Red. der isomeren Ketolactonsäure vom F. 172—173°. Gibt

beim Reduzieren nach CLEMMENSEN Verb. V. — Verb. V konnte durch Ringschließung in das Prod. vom F. 130° umgewandelt werden, das anscheinend Struktur VII besitzt, aus dem wahrscheinlich eines der 4 inakt. stereoisomeren Hyposantonine erhalten werden wird. — Das *Chloranhydrid von I.*, Bldg. aus I (F. 171—173°) mit w. SOCl₂; reine Nadeln, F. 182° (Zers.), gibt bei 160—185° im Vakuum die Verb. C₁₈H₁₄O₄, gelbe Nadeln, aus A., F. 137—139°; reagiert neutral auf Lackmus; l. in sd. 10⁰/g. Ätzlauge, wl. in sd. 1/10-n. NaOH; besitzt die Zus. des Diketons III. Daneben entstehen geringe Mengen einer weißen Substanz, die auf Lackmus neutral reagiert, sich mit w. Alkalien auflöst, beim Ansäuern Nd., nicht näher untersucht. — Das Anhydrid vom F. 162° gibt mit Methoxy-p-xylyl in Bzl. + AlCl₃ unter Abkühlung die *Ketolactonsäure* C₁₀H₁₈O₆ (II), Nadeln, aus sd. Egl., F. 207—208°. — Daneben entsteht eine Substanz, Krystalle, aus absol. Ä., F. 156°, deren Struktur noch nicht festgestellt wurde. — Verb. II gibt mit amalgamiertem Zn u. konz. HCl am Rückflußkühler nach CLEMMENSEN u. Kochen mit Eg. + amalgamiertem Zn eine Verb. VI; Prismen, aus Bzl. + PA., F. 131°. — Gibt beim Abspalten des CH₃ aus der OCH₃-Gruppe mit HJ u. nachherige Ringschließung mit H₂SO₄ das ungesätt. Lacton vom F. 250—252°, das mit dem von CLEMO, HAWORTH u. WALTON (l. c.) ident. ist, aus dem diese das rac. *Lesmotroposantonin* erhielten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2793—2806. 12/11. 1930.) BUSCH.

Fritz Kögl, Hanni Erxleben und Ludwig Jänecke, Untersuchungen über Pilzfarbstoffe. IX. Die Konstitution der Thelephorsäure. (VIII. vgl. C. 1930. I. 3444.) Der von ZOPF 1889 entdeckte Pilzfarbstoff *Thelephorsäure* kommt in fast allen Thelephoraarten vor. Vff. haben ihn aus *Thelephora palmata* (Lederkoralle) isoliert. Für die Extraktion hat sich nur h. Pyridin bewährt, da der Farbstoff swl. ist. Die Krystalle ähneln dem KMnO₄. Aus der Mol.-Gew.-Best. des methylierten Hydrierungsprod. ergab sich für den Farbstoff die Summenformel C₂₀H₁₂O₆. Derselbe liefert ein *Triacetat*, ein *Pentaacetylleukoderiv.*, u. das methylierte Hydrierungsprod. ist ein *Heptamethylhexahydroderiv.* Folglich enthält der Farbstoff ein chinoides System, 3 phenol. OH u. 2 CO₂H. Die Mikro-Zn-Staubdest. des Farbstoffes selbst ergab kein Resultat, aber die seines Triacetats lieferte einen *KW-stoff* C₁₈H₁₄, welcher durch KMnO₄ in A. unter Verbrauch von 9,3 O zur bekannten *Phenanthren-2-carbonsäure* oxydiert wurde. Diese lieferte, mit Zn-Staub dest., *Phenanthren*. Danach kam für den KW-stoff C₁₈H₁₄ Formel I oder II in Frage. — Durch Oxydation des Farbstoffs mit alkal. H₂O₂ wurde die bekannte *Oxytrimellitsäure* (III) erhalten, für deren Bldg. zunächst 3 Möglichkeiten gegeben sind. Nun ergab aber die gleiche Oxydation der *Hexahydrothelephorsäure* ebenfalls III u. daneben *Adipinsäure*. Daraus folgt: 1. Die Stellen 2 u. 3 (Formel I) sind durch OH u. CO₂H oder umgekehrt besetzt. 2. Das zweite CO₂H steht am Ende der Butadienkette, welche entsprechend I mit dem Phenanthrenrest verknüpft ist. Der Farbstoff enthält also dieselbe Seitenkette wie der des Fliegenpilzes (VIII. Mitt.). — Sodann wurde das Triacetat des Farbstoffs mit CrO₃ oxydiert u. das Prod. verseift. Es wurde nur wenig III erhalten. Hauptprod. war eine Säure C₁₄H₁₀O₁₁, deren Decarboxylierung zu einem Phenol C₁₂H₁₀O₃ führte. Offenbar lagen eine *Trioxydiphenyl-tetracarbonsäure* u. ein *Trioxydiphenyl* vor. Von den 15 Isomeren des letzteren schieden wegen der Bldg. von III u. der Seitenkette 9 aus. Ferner lieferte das Trioxydiphenyl, mit alkal. H₂O₂ oxydiert, *p-Oxybenzoesäure*. Daraus folgt, daß Stellung 2 (Formel I) durch OH besetzt ist. Schließlich haben Vff. nach dem Verf. des A. P. 1 735 432 (C. 1930. II. 137) *p-Methoxyphenylchinon* dargestellt u. dieses mit sd. HJ (D. 1,7) in *4,2',5'-Trioxydiphenyl* (VI) übergeführt, welches mit dem Abbauprod. des Farb-



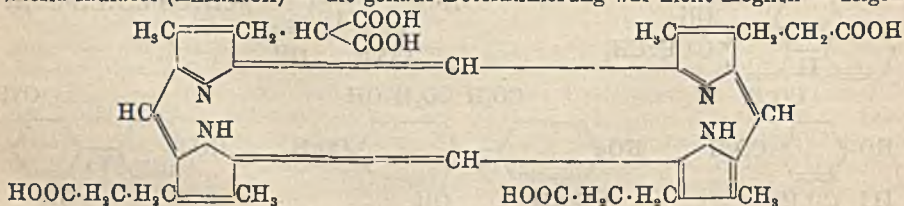
stoffs ident. war. Dieser besitzt demnach Formel IV u. die Säure $C_{16}H_{10}O_{11}$ Formel V.

Versuche. *Thelephorsäure*, $C_{20}H_{12}O_9$ (IV). Pilzmehl in W. quellen gelassen, ausgepreßt, gewaschen, feuchtes Prod. mit Pyridin im Soxhlet extrahiert. Aus Pyridin fast schwarze, etwas metallglänzende Prismen, kein F., meist fast unl., auch in konz. HCl. Lsg. in konz. HNO_3 orangerot, in konz. H_2SO_4 tiefblau, in NH_4OH blau, in 0,1-n. NaOH u. Soda zuerst blau, dann dunkelgrün, in konz. NaOH unl. Läßt sich in NH_4OH mit Hydrosulfid verküpen u. färbt Wolle u. Baumwolle violett. — *Triacetylderiv.*, $C_{26}H_{16}O_{12}$. Mit sd. Acetanhydrid + Tropfen H_2SO_4 . Orangefelbe Nadeln aus Nitroblz., Zers. 330° , meist unl. — *Pentaacetylleukothelephorsäure*, $C_{30}H_{21}O_{14}$. Mit sd. Acetanhydrid, Na-Acetat u. Zn-Staub. Nadeln aus Nitroblz., kein F., meist unl. — *Heptamethylhezahydrothelephorsäure*, $C_{27}H_{32}O_9$. IV in absol. A. mit PtO_2 hydriert, unter Luftabschluß mit äth. Diazomethanlg. versetzt. Nach 6—7 Stdn. Nd. von Nadelchen, mehrfach aus Chlf. + Ä., F. 246° . — Aus dem Filtrat nach Einengen weitere Nadeln u. gelbe Prismen, diese aus CH_3OH , F. 237° . — *1-[Phenanthryl-(2')]-butadien*, $C_{18}H_{14}$ (I), farblose Nadeln aus A., F. 125° . — *Phenanthren-2-carbonsäure*, $C_{15}H_{10}O_2$, aus 80%ig. Essigsäure, F. 254° . — *Oxytrimellitsäure*, $C_9H_6O_7$ (III). IV in 0,1-n. NaOH mit 30%ig. H_2O_2 bis zur Entfärbung auf 50° erwärmt, angesäuert, ausgeäthert, äth. Lsg. mit Dicarbonat ausgezogen. Nadelchen aus verd. Essigsäure, F. 241° (Zers.). — Oxydation der Hexahydrothelephorsäure: IV in Eg. mit Pt hydriert, Nd. abfiltriert, gewaschen, in 0,1-n. NaOH gel., weiter wie vorst. Rohprod. mit 70%ig. A. in III u. Adipinsäure zerlegt. — *Trioxydiphenyltetracarbonsäure*, $C_{16}H_{10}O_{11}$ (V). IV wie oben acetyliert, mit Eg. verd., mit CrO_3 oxydiert, nach Zusatz von W. ausgeäthert, Prod. von F. 142 — 146° in sd. 0,1-n. NaOH gel., mit Säure gefällt. Aus A.-Ä. (1:3) wenig III. Aus dem verdampften Filtrat V, Nadelchen aus 80%ig. Essigsäure, F. 290° . — *4,2',5'-Trioxydiphenyl*, $C_{12}H_{10}O_3$ (VI). V in $KHCO_3$ gel., verdampft, K-Salz im Vakuum erhitzt. Krystalle aus 70%ig. A., F. 234° . Mit $FeCl_3$ braun. — *p-Methoxyphenylchinon*, $C_{13}H_{10}O_3$. p-Anisidin in HCl diazotiert, Na-Acetat zugegeben, in alkoh. Chinonlg. u. dann das Gemisch in Eiswasser gegossen. Aus 50%ig. A., F. 110° . (LIEBIGS Ann. 482. 105—19. 13/10. 1930. Göttingen, Univ.) LINDENBAUM.

H. Fischer und Oskar Süss, Überführung von Phäophorbida in Phylloerythrin. XIV. Mitt. Zur Kenntnis der Chlorophylle. (XIII. vgl. C. 1930. II. 3036; vgl. auch C. 1930. II. 926.) Durch Behandeln einer Fraktion des Phäoporphyrins a_3 (dessen Einheitlichkeit noch zweifelhaft ist), die nach der Analyse auf 5 O-Atome stimmende Werte gab u. von Phäoporphyrin a_5 mit Eg.-HBr während 24 Stdn. bei 50 — 55° wird Phylloerythrin erhalten, wie analog aus Chloroporphyrin e_3 Pseudophylloerythrin entstanden war (C. 1930. II. 2139), von dem es sich durch Krystallchlf. hauptsächlich unterscheidet. Ebenso wird auch aus Phäoporphyrin a_4 , das sicher einheitlich ist, Phylloerythrin gewonnen, das in seinem Bau dem Chlorophyll wohl noch nahesteht.

Versuche. Phylloerythrin $C_{32}H_{34}O_3N_4$, wie oben angeführt aus Phäoporphyrin a_3 , es entstehen keine Nebenprodd., nur etwas Flocken (verdorbenes Material). Reinigung über Ä.-Salzsäure, aus Ä. prismat. Nadeln, aus Pyridin-Ä. schräg abgeschnittene Prismen neben Stäbchen. Ausbeute 35 mg aus 0,1 g. Spektroskop. mit Phylloerythrin ident. Aus Chlf. $2(C_{32}H_{34}O_3N_4) \cdot CHCl_3$. Methylester, $C_{33}H_{36}O_3N_4$, schräg abgeschnittene Prismen aus Chlf.-Methylalkohol, F. 266° , mit Material aus Galle, keine Depression. — Ganz gleiches Ergebnis haben die Verss. ausgehend von Phäoporphyrin a_5 u. a_4 , insbesondere werden die Chlf.-Verb. u. der Ester in gleicher Weise erhalten u. identifiziert. (LIEBIGS Ann. 482. 225—32. 13/10. 1930.) TREIBS.

H. Fischer und Karl Jordan, Zur Kenntnis der natürlichen Porphyrine. XXV. Mitt. Über Konchoporphyrin, sowie Überführung von Protoporphyrin aus Malz in Mesoporphyrin IX. (XXIV. vgl. C. 1929. II. 3139.) Die Muschelschalen der Perlmuschel *Pteria radiator* (LAMARCK) — die genaue Determinierung war nicht möglich — zeigen



im Ultraviolettlicht starke Rotfluoreszenz. Der Farbstoff, der in der Epidermisschicht sitzt, wurde mit Salzsäure in Lsg. gebracht u. erwies sich durch Spektrum u. Fluoreszenz als Porphyrin, unl. in Ä., daher möglicherweise der Urorreihe angehörend. Reinigung nach der Estermethode (C. 1926. I. 1429), der Ester hat die Zus. $C_{42}H_{48}O_{10}N_4 \cdot (5 \text{ Methoxyl})$, den F. 271—272°, danach liegt ein Porphyrin $C_{37}H_{38}O_{10}N_4$ zugrunde, vielleicht ein carboxyliertes Koproporphyrin. Die Decarboxylierungsmethode nach H. FISCHER u. ZERWECK (vgl. C. 1926. I. 957) mit 1%₀ HCl führte analog wie beim Uroporphyrin zum Koproporphyrin I, als Ester identifiziert. Die Konst. des neuen Porphyrins Konchoporphyrin. ist damit bis auf die Stellung einer Carboxylgruppe bewiesen die wahrscheinliche Formulierung vgl. obenstehend.

Spektroskop. besteht mit Uroporphyrin große Ähnlichkeit, nahezu Identität, auch im Hämochromogenspektrum der Fe-Komplexsalze. Vff. weisen auf die Ähnlichkeit des Konchoporphyrins mit einem von H. FISCHER (Ztschr. physiol. Chem. 96. [1915]. 166) aus dem Harn des Porphyriekranken Petry gewonnenen Porphyrin hin, für das nach den neueren Ergebnissen auf dem Gebiet der Porphyrine wohl nur mehr eine Formulierung als fünffach carboxyliertes Porphyrin, $C_{42}H_{48}O_{10}N_4$, in Betracht kommt (statt Tetracarbonsäure), Ester F. 240°. Auf ein mögliches Vork. weiterer derartiger Porphyrine, die als Zwischenprod. einer sekundären Carboxylierung von Koproporphyrin I zum Uroporphyrin zu deuten sind, in Porphyriefällen wird besonders aufmerksam gemacht. — Rotfluoreszenz konnte auch bei *Avicula lentigenosa*, *Avicula castanea*, *Placuna sella* u. *Pinna nobilis* konstatiert werden. Auch Weinbergschnecken u. andere einheim. Schnecken schalen fluorescieren, doch handelt es sich hier anscheinend nicht um Porphyrine, sondern vielleicht um Chlorine. — Vff. führen Protoporphyrin, aus Trebern, die dem Brauereibetrieb entstammen, durch Behandlung mit Hydrazin-Eg. gewonnen, in Mesoporphyrin über durch Red. mit HJ-Eg. Identifikation als Methylester, der durch schärferen F. hierzu besser geeignet ist als Protoporphyrinester.

Versuche. *Isolierung des Konchoporphyrins*. Die Perlmuscheln lassen mit dem Spektroskop das Porphyrinspektrum unscharf erkennen u. messen. Das Porphyrin wird mit Salzsäure 1:1 verd., in Lsg. gebracht, aus der mit Na-Acetat abgestumpften Lsg., die mit Eg. versetzt ist, geht kein Porphyrin in Ä. (charakterist. für Uroporphyrin), Fällung mit Soda, Verestern mit methylalkoh. HCl auf übliche Weise. Mit methylalkoh. HCl konnte auch direkt unter Veresterung des Porphyrins die Auflösl. der pulverisierten Muschelschalen vorgenommen werden. Aufarbeitung mit Chlf.-W., feine gebogene Nadeln aus Chlf.-Methylalkohol, $C_{42}H_{48}O_{10}N_4$ (5 OCH_3), F. 271—272°. Ausbeute 35 mg aus 94 Muscheln. Nach Vorvers. mit Uro- u. Isuroporphyrinester wurden 2,4 mg Konchoporphyrinester mit 12 ccm 1%₀ HCl bei 180° decarboxyliert. Gewonnen wurde Koproporphyrin I, das als Ester vom F. 240°, der mit anderem Material keine F.-Depression gab, gewonnen wurde u. auch kristallograph. Übereinstimmung (STEINMETZ) u. spektroskop. Identität damit zeigte. Bei der Decarboxylierung von nicht ganz reinem Konchoporphyrinester wurde ein Metallkomplexsalz als Nebenprod. erhalten, das mit Koproporphyrin-Cu-Salz spektroskop. ident. war. — *Protoporphyrin* aus Trebern. Abgepreßte Treber wurden in Eg.-Hydrazin, auf 5 kg Treber 5 kg Eg., 50 g Hydrazinhydrat, 48 Stdn. behandelt, Isolierung mit Ä.-Salzsäure, Reinigung durch Ausfällen als Na-Salz mit 3—4%₀ NaOH. Erst nach umständlicher Reinigung (Einzelheiten im Original) konnte der Ester kristallisiert erhalten werden, kleine Prismen, 0,0063 g aus 106 kg Trebern. — Red. zum Mesoporphyrin nach H. FISCHER u. KÖGL (C. 1924. II. 2591), Methylester-F. 210°, mit Mesoporphyrin IX-Methylester keine F.-Depression u. spektroskop. Identität. — Aus Saukeimen (Malzwürzelchen des Brauereibetriebes), wird Protoporphyrin analog gewonnen, wegen der geringen Ausbeute jedoch nur spektroskop. identifiziert. (Ztschr. physiol. Chem. 190. 75—92. 25/7. 1930. München, Techn. Hochsch.) TREIBS.

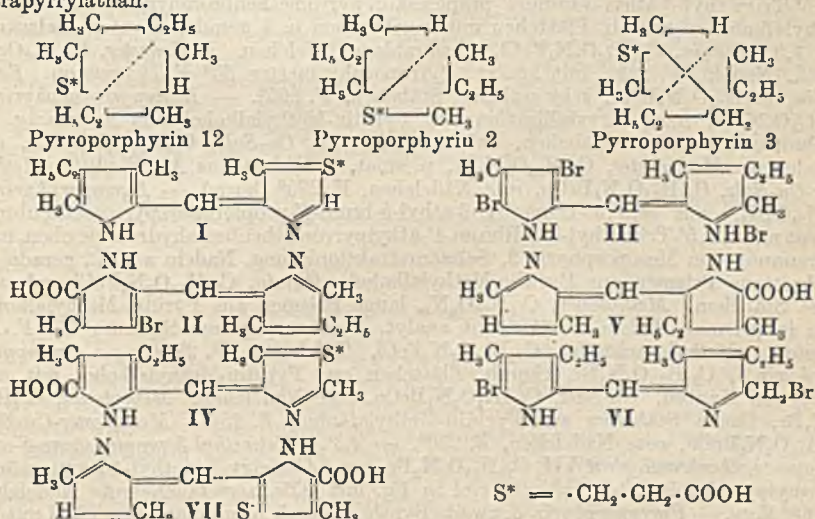
H. Fischer, Hans Helberger und Georg Hummel, *Zur Kenntnis der Porphyrine*. XXVI. Mitt. Über „Hämoporphyrin“. (XXV. vgl. vorst. Ref.) Das nach WILLSTÄTTER u. M. FISCHER (Ztschr. physiol. Chem. 87 [1913]. 481) aus Hämatorporphyrin mit alkoh. KOH in Ggw. von MgO als Phyllin gewonnene Hämoporphyrin ist nach H. FISCHER u. R. MÜLLER (C. 1925. I. 2016) ein Gemisch, in dem das Vorhandensein von Mesoporphyrin gezeigt wurde. Es findet also Ersatz von OH-Gruppen durch H statt. Vff. zeigen, daß daneben auch Abspaltung von Oxäthylresten stattfindet unter Entstehung von Deuteroporphyrin u. eine Kombination beider Änderungen, Abspaltung eines Oxäthylrestes, Red. des zweiten zum Äthylrest (wahrscheinlich unter intermediärer Entstehung von Vinyl), wobei theoret. zwei verschiedene Tetramethylmonoäthyl-

dipropionsäureporphine auftreten. Die Oxydation ergibt Methyläthylmaleinimid neben Citraconimid. — Mesoporphyrin konnte in allen Fällen isoliert werden, daneben fand sich immer Ester von tiefem F., der ein Gemisch von mindestens 3 Porphyrinen darstellt. Bei der Bromierung erhält man Bromporphyrine, deren Br-Geh. die Aufnahme von 1—2 Br zeigt. Isoliert wurden einfach bromierte Porphyrine, außerdem Dibromdeuteroporphyrin. Deuteroporphyrin wurde weiterhin nachgewiesen durch Anwendung der Acetylierungsmethode von H. FISCHER u. ZEILE (C. 1929. II. 3144) mit Essigsäureanhydrid-SnCl₄, die Diacetyldeuteroporphyrin, daneben andere Acetylierungsprodd. ergab. Bei der Hämoporphyrinrk. ist die Entstehung von Protoporphyrin, das mit Alkoholat in Mesoporphyrin übergeht (C. 1929. I. 2306), anzunehmen. Der Abbau von Oxäthylresten zu Methylgruppen kommt nicht in Betracht, da die Pentamethylmonoäthyl-dipropionsäureporphyrine, die entstehen müßten, sehr hohe FF. besitzen (vgl. C. 1930. II. 3038). Das Vork. der beiden Tetramethylmonoäthyl-dipropionsäureporphyrine wurde jedoch auf synthet. Wege (unveröffentlicht) bewiesen, so daß die Zus. des „Hämoporphyrin“-Gemisches vollkommen aufgeklärt ist. WILLSTÄTTERS Ätioporphyrin aus Hämoporphyrin war demnach ein Gemisch aus Ätioporphyrin III (Tetramethyltetraäthylätioporphyrin), Deuteroätioporphyrin u. den Ätioporphyrinen aus den beiden Tetramethylmonoäthyl-dipropionsäuren, die mit Pyrroätioporphyrin aus Chlorophyll isomer sind.

Versuche. *Hämoporphyrin* wurde analog WILLSTÄTTER (l. c.) erhalten, Reinigung durch Salzsäurefraktionierung. Fraktionierte Krystallisation des Methyl-esters, dessen FF. zwischen 160 u. 195° schwankten; zum Teil gab das Material auch schwer l. Na-Salze, wie es dem Mesoporphyrin-Na-Salz zukommt. Die Analysenwerte lagen meist 1½% unter den Werten von Mesoporphyrinester. — Oxydation von Hämophyllin mit CrO₃ in Eg. führte zu einem Gemisch von *Methyläthylmaleinimid* (F. 66°) u. *Citraconimid* (F. 83°). — Durch Bromierung des Hämoporphyrinesters in Eg. bei W.-Badtemp. wurde ein sirupöses Prod. erhalten, nach Behandlung mit Aceton wurde durch Salzsäurefraktionierung nach der Abtrennung von Mesoporphyrin mit 2—3%ig. HCl mit 6—7%ig. HCl ein bromiertes Porphyrin abgetrennt, dessen Ester gut krystallisierte, C₃₄H₃₂O₄N₄Br, F. 257°. Bei der Wiederholung wurden Prodd. mit wechselndem Br-Geh. gewonnen. Einmal konnte wenig *Dibromdeuteroporphyrin-ester*, C₃₂H₃₂O₄N₄Br₂, F. 263° isoliert werden, wie durch Misch-F. bestätigt wurde. Durch Oxydation von gebromtem Hämoporphyrinester, F. 236° in 30%ig. H₂SO₄ mit CrO₃ wurde in der Basenfraktion unreines *Bromcitraconimid*, C₅H₄O₂NBr, F. 168°, isoliert. — Acetylierung in üblicher Weise (l. c.) ergab durch Salzsäurefraktionierung neben Mesoporphyrin u. Verunreinigungen eine Fraktion in 6—7%ig. HCl, aus der nach der Veresterung durch Krystallisation aus Ä. *Diacetyldeuteroporphyrinester*, C₃₄H₃₀O₆N₄, F. 242° abgetrennt werden konnte, aus der Mutterlauge isolieren Vff. durch Krystallisation aus Pyridin-Methylalkohol *Monoacetylmonoäthyltetramethylporphindipropionsäuremethylester*, C₃₈H₄₀O₅N₄. (Ztschr. physiol. Chem. 191. 251—61. 29/9. 1930. München, Techn. Hochsch.) TREIBS.

H. Fischer und Herbert Berg, *Synthesen weiterer Pyrroporphyrine*. XXXI. Mitt. *Über Porphyrinsynthesen*. (XXX. vgl. C. 1930. II. 3088; vgl. auch C. 1929. II. 3144; C. 1920. II. 920.) Vff. synthetisieren Pyrroporphyrin 12 durch Kombination der Methene I u. II in der Brenzweinsäureschmelze; letzteres wird erhalten durch Kombination von 2-Carboxy-3-methyl-4-brom-5-formylpyrrol mit Kryptopyrrol. Pyrroporphyrin 12 wird neben Brompyrroporphyrin 12 in 10%ig. Ausbeute erhalten, daneben entstehen durch Selbstkondensation von Methen I u. H noch Mesoporphyrin 5, Deuteroätioporphyrin 2 u. dessen Mono- u. Dibromporphyrin. Tabelle der je 15 theoret. möglichen Deuteroporphyrine u. Deuteroätioporphyrine. Mit der Synthese von Pyrroporphyrin 15 sind alle drei Pyrroporphyrine synthetisiert (12, 15, 18), die bei der Einführung eines Äthylrestes, der mit Pyrroporphyrin aus Chlorophyll durchgeführt ist, in Porphinmonopropionsäure 3 übergeben können, u. die Verschiedenheit von 12 u. 18 von 15 ist eine indirekte Bestätigung der durch Synthese bewiesenen Identität von Pyrroporphyrin 15 mit dem des Chlorophyllabbaues. Weiter werden Pyrroporphyrin 2 u. 3 synthetisiert, die sich vom Ätioporphyrin 1 ableiten (die obigen Pyrroporphyrine leiten sich von Ätioporphyrin 3 ab). Pyrroporphyrin 2 wird durch Vereinigung der Methene IV, durch Kombination des Opsopyrrol- α -carbonsäure- α -aldehyds mit Kryptopyrrolcarbonsäure erhalten, mit V dargestellt, daneben entsteht Brompyrroporphyrin 2 u. als Nebenprodd. Mesoporphyrin 2 u. Deuteroätioporphyrin 2. Mesoporphyrin 2 wird auch

durch Selbstkondensation des Methens aus Hämopyrrolcarbonsäurealdehyd u. Opsopyrrol erneut synthetisiert u. mit dem früher gewonnenen (C. 1929. I. 85) durch Estermisch-F. identifiziert. Mesoporphyrin 3 wird auf zwei Wegen synthetisiert (wie die Diagonalen im Formelschema andeuten), durch Vereinigung der Methene VI u. VII, letzteres wird durch Kondensation von Opsopyrrolcarbonsäure- α -carbonsäure- α' -aldehyd mit 2,4-Dimethylpyrrol gewonnen, sowie durch Vereinigung der Methene II u. IV; dabei entstehen auch die entsprechenden Nebenprod. durch Selbstkondensation der Methene; vgl. Versuchsteil. — Bei Behandlung von Methen I mit Kaliummethylat bei 180° (vgl. C. 1929. I. 85) entsteht Koproporphyrin I in guter Ausbeute, was Vff. durch Zerfall des Methens unter Bldg. des Radikals der Hämopyrrolcarbonsäure, welches sofort in die begünstigste Koproporphyrinform übergeht, erklären. Diese Synthese ist eine Umkehrung der Jodwasserstoffaufspaltung des Koproporphyrins I, die ausschließlich Hämopyrrolcarbonsäure liefert (C. 1929. II. 3141). Bei Übertragung der Rk. auf Carbäthoxykryptopyrrolcarbonsäure u. deren Bromkörper entstand Koproporphyrin in minimaler Menge. — Bei der Bromierung der Carbäthoxyhämopyrrolcarbonsäure entsteht nicht die α -Bromverb., sondern wahrscheinlich das entsprechende Tetrapyrroläthan.

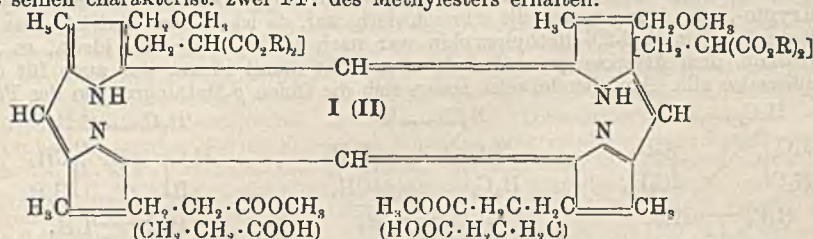


Versuche. 4,3',5'-Trimethyl-4'-äthyl-3-brom-5-carbonsäurepyrromethenbromhydrat II, durch Verreiben von 2,1 g 2-Carboxy-3-methyl-4-brom-5-formylpyrrol mit 1 g Kryptopyrrol u. 1 cem Eg. bis zur Erstarrung, dann wird mit 2 cem HBr (48%) durchgearbeitet, nach der Krystallisation mit etwas HBr verrührt, nach 15 Min. Absaugen, waschen mit Eg. u. Ä. Ausbeute 3 g, größere Ansätze sind zu vermeiden. Orange Nadeln, die sich ab 130° verfärben. Die freie Base bildet Blättchen aus Aceton mit NH_3 , ist aber sehr zersetzlich. — 4,3',5'-Trimethyl-4'-äthyl-3,5-dibrompyrromethenbromhydrat, III, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Br}_3$, 5 g II werden mit 5 g Br in 35 cem Ameisensäure erst k., dann h. bromiert, 5–6 g Ausbeute, stahlblaue Nadeln aus Eg., kupferfarben aus Aceton, Zers. 175°. — Pyrroporphyrin 12, $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_4$. Aus 5,5 g III u. 4,5 g 3,5,3'-Trimethyl-4-äthyl-4'-propionsäure-5'-brompyrromethenbromhydrat I (bromiert, C. 1930. II. 920) in 20 g Brenzweinsäure auf übliche Weise. Das Porphyringemisch wird mit 20% ig. HCl in Lsg. gebracht, in Ä. getrieben, mit 0,005% ig. NH_3 wird Mesoporphyrin 5 ausgezogen, mit 10% ig. NaOH Pyrro- u. Brompyrroporphyrin 12 zum Ausflocken gebracht, im Ä. bleiben Deutero- u. Monobromdeuteroätiopyrporphyrin, die Trennung der bromierten Porphyrine von den bromfreien gelingt durch Salzsäurefraktionierung. Pyrroporphyrin 12, bildet wie alle Pyrroporphyrine übersätt. äth. Lsgg., Salzsäure-Zahl 1,3, aus Ä. schräg abgeschnittene Stäbchen. Pyrrohämmin 12, $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_4\text{FeCl}$, stahlblaue Stäbchen. Pyrroporphyrin-12-methylester, $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{N}_4$, aus A. prismat. Stäbchen, aus Pyridin-Methylalkohol rautenförmige Täfelchen mit zwei gebogenen Kanten, F. 242° (korr.), gibt mit Pyrroporphyrinester (analyt.) 30–35° F.-Depression. Esterhämmin, $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_4\text{FeCl}$, blauschwarze prismat. Stäbchen, F. 260° (korr.). —

Brompyrroporphyrin 12, $C_{31}H_{33}O_2N_4Br$, Salzsäurezahl 7,5, aus Ä., schräg abgeschnittene prismat. Stäbchen, zur Analyse aus Pyridin-Methylalkohol. *Cu-Salz*, $C_{31}H_{31}O_2N_4BrCu$, rote Nadelchen aus Eg. *Methylester*, $C_{32}H_{35}O_2N_4Br$, Salzsäurezahl 9, aus Pyridin-Methylalkohol, aus Ä. Nadeln, die einerseits schräg abgeschnitten sind, andererseits spitz zulaufen, F. 304° mit Brompyrroporphyrinester 15 eine F.-Depression von 16°. *Methylester-Cu-Salz*, $C_{32}H_{33}O_2N_4BrCu$, rote Nadeln, F. 259°. — *4,3',5'-Trimethyl-3-äthyl-5,4'-dibrompyromethenbromhydrat*, $C_{14}H_{17}N_2Br_3$, durch Bromieren von *4,3',5'-Trimethyl-3-äthyl-4'-brom-5-carbonsäurepyromethenbromhydrat* in Ameisensäure, derbe grüne Blättchen, die sich bei 215° schwarz färben aus Aceton. — *4,3',5'-Trimethyl-3-äthyl-5-carboxy-4'-propionsäure-pyromethenbromhydrat IV*, durch Kombination von 2-Carboxy-3-methyl-4-äthyl-5-formylpyrrol mit Kryptopyrrolcarbonsäure, in A. mit HBr in Kältemischung, wobei leicht Decarboxylierung eintritt, gelbrote Nadeln, Zers. 170°, läßt sich nicht umkrystallisieren. — *4,3',5'-Trimethyl-3-äthyl-5-brom-4'-propionsäure-pyromethenbromhydrat*, $C_{17}H_{22}O_2N_2Br_2$, durch Bromieren von IV in Eg. bei 70°, zinnoberröte Nadeln aus Eg., Zers. 216°. — *Pyrroporphyrin 2*, $C_{31}H_{34}O_2N_4$, ganz analog Pyrroporphyrin 12 aus *4,3',5'-Trimethyl-3-äthyl-5,4'-dibrompyromethenbromhydrat* u. *4,3',5'-Trimethyl-3-äthyl-5-brom-4'-propionsäurepyromethenbromhydrat*, aus Pyridin-Methylalkohol in rhomb. Plättchen mit 2 gebogenen u. 2 geraden Kanten, Salzsäurezahl 1,3. *Hämin*, $C_{31}H_{32}O_2N_4FeCl$, schwarzblaue Tafelchen. *Methylester*, $C_{32}H_{36}O_2N_4$, aus Ä. Nadeln, F. 229°, mit analyt. Pyrroporphyrinester 30° F.-Depression. *Esterhämin*, $C_{32}H_{34}O_2N_4FeCl$, schwarzblaue Stäbchen, F. 265°. — *Brompyrroporphyrin 2*, $C_{31}H_{33}O_2N_4Br$, nach Krystallisation aus Pyridin-Methylalkohol aus Ä. schräg abgeschnittene prismat. Stäbchen, Salzsäurezahl 7,5. *Cu-Salz*, $C_{31}H_{31}O_2N_4BrCu$, rote Nadelchen. *Methylester*, $C_{32}H_{35}O_2N_4Br$, prismat. Stäbchen aus Ä., F. 291°. *Methylester-Cu-Salz*, $C_{32}H_{33}O_2N_4BrCu$, rote Nadelchen, F. 235° (korr.). — *Pyrroporphyrin 3*, $C_{33}H_{34}O_2N_4$, aus *4,3',5'-Trimethyl-3-äthyl-5-brom-4'-propionsäurepyromethenbromhydrat* mit *4,3',5'-Trimethyl-3,5-dibrom-4'-äthylpyromethenbromhydrat* wie oben, nach Abtrennung von Mesoporphyrin 2, Salzsäurefraktionierung, Nadeln aus Ä., gerade abgeschnittene Prismen aus Pyridin-Methylalkohol. *Hämin*, $C_{31}H_{32}O_2N_4FeCl$, schwarzblaue Stäbchen. *Methylester*, $C_{32}H_{36}O_2N_4$, lange Prismen aus Pyridin-Methylalkohol, auch in prismat. Tafeln, F. 219° mit analyt. Pyrroporphyrinmethylester 30° F.-Depression. *Methylesterhämin*, $C_{33}H_{34}O_2N_4FeCl$, Tafelchen, F. 274°. — *Brompyrroporphyrin 3*, $C_{31}H_{33}O_2N_4Br$, rhomb. Plättchen aus Pyridin-Methylalkohol mit zwei gebogenen Kanten. *Cu-Salz*, $C_{31}H_{31}O_2N_4BrCu$, rote Nadelchen. *Methylester*, $C_{32}H_{35}O_2N_4Br$, flache Stäbchen aus Pyridin-Methylalkohol, F. 254°. *Methylester-Cu-Salz*, $C_{32}H_{33}O_2N_4BrCu$, rote Nadelchen, F. 230°. — *4,3',5'-Trimethyl-3-propionsäure-5-carboxypyromethenbromhydrat VII*, $C_{16}H_{19}O_4N_2Br$, aus 2-Carboxy-3-methyl-4-propionsäure-5-formylpyrrol mit 2,4-Dimethylpyrrol in Eg. mit HBr, zersetzliche rote Nadelchen, F. 168° Zers. — *Pyrroporphyrin 3*, zweite Synthese durch Kombination von VII mit VI. *Methylester*, F. 218° mit obigem Pyrroporphyrin-3-methylester keine F.-Depression; alle Pyrroporphyrine sind spektroskop. miteinander ident. — *Deuteroätioporphyrin 2*, $C_{28}H_{30}N_4$, durch Aufarbeitung aller bei der Synthese der Pyrroporphyrine 12 u. 3 unter Anwendung von *4,3',5'-Trimethyl-4'-äthyl-3,5-dibrompyromethenbromhydrat* anfallenden Ätioporphyrinfraktionen nach dem Ausziehen mit Alkalien Salzsäurefraktionierung, aus Ä. stahlblaue rautenförmige Tafelchen, Salzsäurezahl 1,75. *Hämin*, $C_{28}H_{28}N_4FeCl$, blauschwarze Rauten. — *Monobromdeuteroätioporphyrin 2*, als Nebenprod. von vorigem, $C_{28}H_{29}N_4Br$, rote prismat. Stäbchen aus Ä., Salzsäurezahl 8. *Cu-Salz*, $C_{28}H_{27}N_4BrCu$, rote Nadelchen. — Als weiteres Nebenprod. entsteht vermutlich Dibromdeuteroätioporphyrin 2, das der Schmelze mit Collidin entzogen werden kann. — *Deuteroätioporphyrin 2* u. *Monobromdeuteroätioporphyrin 2* entstehen auch auf einem zweiten Wege bei der Synthese von Pyrroporphyrin 2 aus *4,3',5'-Trimethyl-3-äthyl-4',5-dibrompyromethenbromhydrat* als Nebenprod. — *Mesoporphyrin 2-Methylester*, $C_{36}H_{12}O_3N_4$, aus *4,3',5'-Trimethyl-3-äthyl-5-brom-4'-propionsäurepyromethenbromhydrat* in der Brenzweinsäureschmelze bei 170°. *Dimethylester*, F. 228° aus Pyridin-Methylalkohol (vgl. C. 1929. I. 85). — *4,5,3'-Trimethyl-4'-äthyl-3-propionsäurepyromethenbromhydrat*, $C_{17}H_{23}O_2N_2Br$, aus Hämopyrrolcarbonsäurealdehyd u. Opsopyrrol in A. mit HBr, braune prismat. Stäbchen aus Eg., Zers. 178°. — *4,5,3'-Trimethyl-4'-äthyl-5'-brom-3-propionsäurepyromethenbromhydrat*, $C_{17}H_{22}O_2N_2Br_2$ durch Bromieren in Eg. bei 70°, gelbe (oder rote) verfilzte Nadeln, Zers. 204°. — *Mesoporphyrin 2*, $C_{34}H_{38}O_4N_4$, aus vorigem, aus Pyridin-Methylalkohol in ellipt. Nadeln, Dimethylester, $C_{36}H_{42}O_4N_4$, F. 228°, mit obigem Ester ident. — *3,5,3'-Trimethyl-4-äthyl-4'-propion-*

säurepyromethenbromhydrat gibt mit 6%ig. K-Methylat bei 180—185° *Koproporphyrin I*, als Methyl ester, F. 248° identifiziert, 0,120 g aus 0,5 g Ausgangsmaterial. α -Brom-methyl-carbäthoxykryptopyrrolcarbonsäure gibt analog in schlechter Ausbeute *Koproporphyrin*. (LIEBIGS Ann. 482. 189—213. 13/10. 1930.) TREIBS.

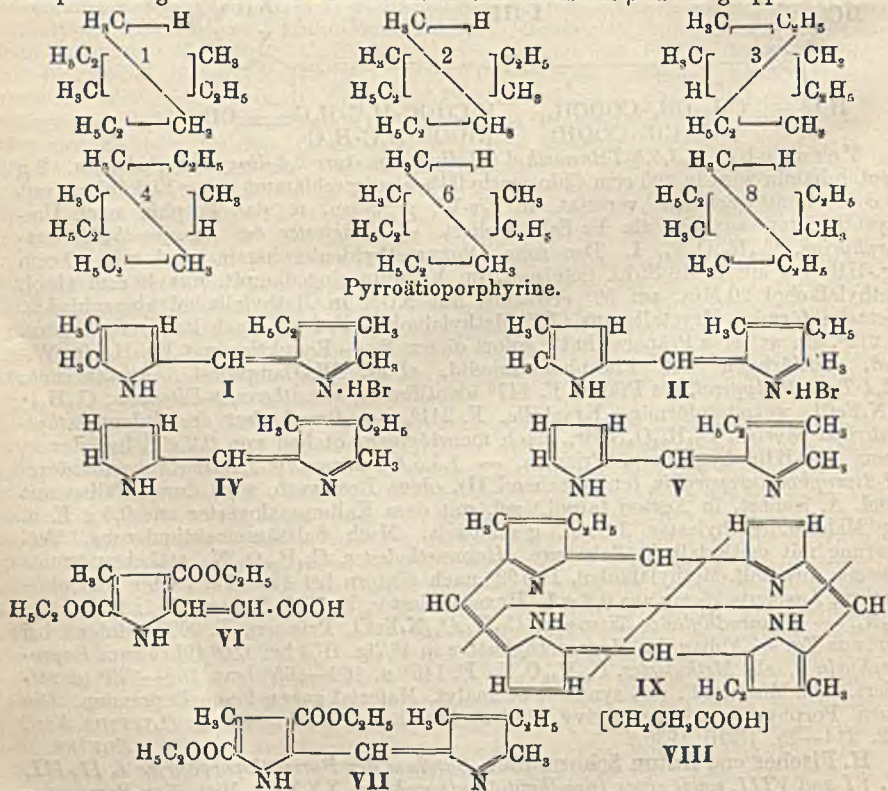
H. Fischer und Hans-Joachim Riedl, *Einführung des Oxymethyl-, des Methylmalonsäure- und des Propionsäurerestes in Porphyrine*. XXXII. Mitt. über *Porphyrinsynthesen*. (XXXI. vgl. vorst. Ref.) Durch Einw. von Chlormethyläther auf Deuterohäm in Ggw. von Zinntetrachlorid wird in guter Ausbeute 1,3,5,8-Tetramethyl-6,7-dipropionsäure-2,4-dioxymethylporphin erhalten. Die Methyläthergruppen sind versifft worden, beim Umkrystallisieren aus Eg. tritt 1 Acetylrest ein, ähnlich wie es WILLSTÄTTER beim Hämatorporphyrin beobachtet hat (Ztschr. physiol. Chem. 87. [1913]. 475). Durch Behandeln mit Eg.-HBr u. Methylalkohol kann analog der Gewinnung von Tetramethylhämatorporphyrin (KÜSTER, Ztschr. physiol. Chem. 86. [1913]. 51) der Ätherester I erhalten werden, der wie letzteres durch verschiedene FF. ausgezeichnet ist. I liefert bei der Totalred. mit HJ unter Übergang der Methoxymethylgruppen in Methylreste 2,3,4-Trimethylpyrrol. Aus der mit Eg.-HBr gewonnenen Bromverb. entsteht bei der Umsetzung mit Kaliummalonester 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-dimethyl(malonsäure)-6,7-dipropionsäureporphin II, das gut kristallisierte Methyl- u. Äthylester besitzt, ersterer mit verschiedenen FF. Die freie Hexacarbonsäure ist in Ä. unl. wie Uro- u. Konchoporphyrin (C. 1930. II. 3574), sie besitzt ein Interesse als Zwischenprod. zwischen Koproporphyrin 3 (C. 1929. II. 890) u. dem hypothet. Uroporphyrin 3. Durch Decarboxylierung mit 1%ig. HCl wird Koproporphyrin 3 mit seinen charakterist. zwei FF. des Methyl esters erhalten.



Versuche. 1,3,5,8-Tetramethyl-6,7-dipropionsäure-2,4-dioxymethylporphin. 2 g Deuterohäm wird in 200 ccm Chlormethyläther aufgeschlämmt unter Eiskühlung mit 15 ccm Zinntetrachlorid versetzt, in Eis-W. gegossen, u. das Porphin nach Umkrystallisieren aus Eg. als Fe-Salz isoliert. — Ätherester des Dioxymethyldeuteroporphyrins, $C_{26}H_{42}O_6N_4$, I. Das rohe Dioxymethyldeuterohäm wird mit 40 ccm Eg.-HBr bei 40° in 48 Stdn. enteinst, im Vakuum eingedampft, mit 40 ccm absol. Methylalkohol 20 Min. auf 50° erwärmt, mit KOH in Methylalkohol abgeschieden. Wetzsteinförmige Krystalle aus Chlf.-Methylalkohol, F. 202°, nach längerem Lagern, F. 212°, ein weiteres Präparat hatte sofort diesen F. — Reduktion mit Eg.-HJ im W.-Bad, Entfärbung mit Phosphoniumjodid, alkal. W.-Dampfdest., Ausätherung, 2,3,4-Trimethylpyrrol, als Pikrat, F. 147° identifiziert. — Ätherester-Eisensalz, $C_{26}H_{40}O_6N_4FeCl$, wetzsteinförmige Krystalle, F. 241°. — Bromhydrat des Dibrommethyldeuteroporphyrins, $C_{32}H_{74}O_4N_4Br_4$, nach mehrstädigem Stehen von 0,2 g Ätherester in 8 ccm Eg.-HBr hygroskop. Prismen. — 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-dimethylmalonsäure-6,7-dipropionsäureporphin (entsprechend II), obige Bromverb. wird durch Fällen mit absol. Ä. isoliert, in Aceton (absol.) gel. mit dem Kaliummalonester aus 0,5 g K u. 2 g Malonsäureäthylester 3 Stdn. geschüttelt. Nach Salzsäurefraktionierung, Veresterung mit methylalkoh. Salzsäure. Hexamethylester, $C_{44}H_{80}O_{12}N_4$, stäbchenförmige Prismen aus Chlf.-Methylalkohol, F. 199° nach Sintern bei 175—177°, oder 202° ohne Sintern, Ausbeute 25 mg aus 0,2 g I. Hexaäthylester, F. 161°, Sintern ab 122°, $C_{50}H_{82}O_{12}N_4$. — Hexamethylester-Eisensalz, $C_{44}H_{78}O_{12}N_4FeCl$, Prismen, F. 200°, Sintern bei 165° aus Eg. — Abbau des Hexamethylesters in 1%ig. HCl bei 180° führt zum *Koproporphyrin 3*, als Methyl ester, $C_{40}H_{46}O_6N_4$, F. 145° u. 162—165° bzw. 168—170° identifiziert. Die Misch.-FF. mit synthet. u. analyt. Material gaben keine Depression. Die neuen Porphyrine u. ihre Derivv. sind spektroskop. charakterisiert. (LIEBIGS Ann. 482. 214—25. 13/10. 1930.) TREIBS.

H. Fischer und Anton Schormüller, *Synthese der Pyrroätioporphyrine I, II, III, IV, VI und VIII, sowie eines Dimethyldiäthylporphyrins*. XXXIII. Mitt. über *Porphyrin-*

synthesen. (XXXII. vgl. vorst. Ref.) Von den 8 theoret. möglichen Pyrroätioporphyrienen sind Pyrroätioporphyrin 5, das dem durch Chlorophyllabbau erhaltenen entspricht, u. 7 bereits synthet. gewonnen (C. 1929. II. 3133; C. 1930. II. 920). Die übrigen 6 Pyrroätioporphyriene werden durch Kombination der passenden Methene im Sinne der Diagonalen erhalten. Pyrroätioporphyrin 1 entsteht durch Kondensation von bromiertem Kryptopyrrolmethen (C. 1929. II. 3141) u. 4,3',5'-Trimethyl-4'-äthyl-3-brom-5-carbonsäurepyrromethen (vgl. vorvorst. Ref.). Das β -bromierte Methen ist absichtlich gewählt worden, um gebromtes Porphyrin zu erhalten, das durch Salzsäurefraktionierung leichter von Ätioporphyrin 1 trennbar sein mußte, das durch Selbstkondensation des ersten Methens als Nebenprod. auftreten mußte. Brompyrroätioporphyrin 1, das die Salzsäurezahl 10 besitzt, konnte dann durch Entbromung nach BUSCH in Pyrroätioporphyrin 1 übergeführt werden. Das symm. gebaute Pyrroätioporphyrin 2 wird durch Kombination von 4,4'-Dimethyl-3,3'-diäthyl-5,5'-dibrompyrromethen u. Methen I, das durch Vereinigung von 2,3-Dimethyl-5-formylpyrrol mit Hämopyrrol entsteht, gewonnen. Ganz ähnlich ist die Synthese der übrigen Pyrroätioporphyriene durchgeführt, zur Gewinnung von Pyrroätioporphyrin 6 war Methen II nötig, das durch Kondensation von 2,3-Dimethyl-5-formylpyrrol mit Kryptopyrrol gewonnen wird. Die weiteren Einzelheiten finden sich im Versuchsteil. Die 8 Pyrroätioporphyriene sind in allen Eigg. sehr ähnlich, sie sind verschieden in den FF., doch geben sie keine F.-Depressionen. — Als ersten Vertreter der Porphyrine mit 4 freien Methingruppen wird Dimethyldiäthylporphin 3 (IX) gewonnen nach 2 Methoden, durch Bernsteinsäureschmelze des Methens IV u. des Methens V, wie es durch die Diagonalen in der Formel angedeutet ist. IV u. V entstehen durch Kupplung des Pyrrol- α -aldehyds mit Krypto-, bzw. Hämopyrrol, die sehr schwierig war, da leicht Zers. eintritt. Das so erhaltene 1,5-Dimethyl-2,6-diäthylporphin war nach beiden Methoden ident., es ist spektroskop. dem Ätioporphyrin ähnlich, aber nicht damit ident., was auch für die Komplexsalze gilt. Auffallenderweise lassen sich die freien β -Methingruppen des Por-



phyrins nicht bromieren, es ist jedoch ein Perbromid isolierbar. Auch bei den Ausgangsmethenen scheint bei der Bromierung nur die α -Stellung betroffen zu werden. Mit Oleum entsteht eine alkalilösliche Sulfonsäure. Als Nebenprod. beider Synthesen entsteht ein chlorinähnlicher Körper der Salzsäurezahl 7,5. — Die durch Kombination von Kryptopyrrol mit Thiophen- α -aldehyd u. Furfurol erhaltenen Methene gaben keine Porphyrinrk. — Durch Sulfurylchloridrk. wird aus 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxy-pyrrol das 4-Methyl-3,5-dicarbäthoxy-2-formylpyrrol erhalten, das mit Malonsäure zur Acrylsäure VI, mit Kryptopyrrol u. Kryptopyrrolcarbonsäure zu den Methenen VII u. VIII umgesetzt wird.

Versuche. *Brompyrroätioporphyrin 1 (1,3,5,7-Tetramethyl-4,6,8-triäthylporphin)*, $C_{30}H_{33}N_4Br$, in der Bernsteinsäurebrenzweinsäureschmelze gleicher Teile 4,3',5'-Trimethyl-4'-äthyl-3-brom-5-carbonsäurepyromethenbromhydrat u. 3,4'-Dimethyl-4,3'-diäthyl-5-brommethyl-5'-brompyromethenbromhydrat bei 145—150°, in üblicher Weise, Salzsäurefraktionierung, Krystallisieren aus Pyridinmethylalkohol. — *Pyrröätioporphyrin 1*, $C_{30}H_{33}N_4$, nach BUSCH in üblicher Weise; Fraktionieren, schlechte Ausbeute, da das gebromte Porphyrin sehr sl. ist, F. 335°. — *Brompyrroätioporphyrin 3*, $C_{30}H_{33}N_4Br$, analog aus gebromtem Methen aus Hämopyrrol u. dem Methen aus 2,4-Dimethyl-5-formylpyrrol mit Opsopyrrol. *Cu-Salz*, haarfeine rote Nadelchen, F. 323°, Zers. — *Pyrröätioporphyrin 3 (1,3,5,8-Tetramethyl-2,4,6-triäthylporphin)*, $C_{30}H_{33}N_4$, aus Pyridin Methylalkohol krystallisiert, F. 330°. — *4,5,4',5'-Tetramethyl-3'-äthylpyromethenbromhydrat (I)*, $C_{15}H_{21}N_2Br$, durch Vereinigung von 5,8 g 2,3-Dimethyl-5-formylpyrrol mit 6 g Hämopyrrol in A. mit HBr. 12 g orangefarbene Krystalle mit grünem Oberflächenglanz, F. 230°, Zers., aus Eg. — *Pyrröätioporphyrin 2 (1,4,5,8-Tetramethyl-3,6,7-triäthylporphin)*, $C_{30}H_{33}N_4$, aus 5,5 g 4,5,4',5'-Tetramethyl-3'-äthylpyromethenbromhydrat u. 7,3 g 4,4'-Dimethyl-3,3'-diäthyl-5,5'-dibrompyromethenbromhydrat, Ausbeute 50 mg, stark abhängig von der Reinheit des bromierten Methens. Umkrystallisiert aus Pyridin-Methylalkohol, F. 330—332°. — *Pyrröätioporphyrin 8 (1,4,6,7-Tetramethyl-3,5,8-triäthylporphin)*, $C_{30}H_{33}N_4$, aus 4,8 g 3,3'-Dimethyl-4,4'-diäthyl-5,5'-dibrompyromethenbromhydrat u. 3,6 g 4,5,4',5'-Tetramethyl-3'-äthylpyromethenbromhydrat werden 360 mg Porphyrin erhalten, umkrystallisiert aus Pyridin-Methylalkohol, F. 284°. *Fe-Salz*, $C_{30}H_{32}N_4FeCl$, schwarzglänzende Rhomben, Zers. 250°. *Cu-Salz*, $C_{30}H_{32}N_4Cu$, lanzettförmige Stäbchen u. Blättchen, F. 245°, aus Methylalkohol. — *4,5,3',5'-Tetramethyl-4'-äthylpyromethenbromhydrat*, $C_{15}H_{21}N_2Br$ (II), aus je 1 g 2,3-Dimethyl-5-formylpyrrol u. Kryptopyrrol in wenig A. mit HBr, 2,1 g, braunrotes Pulver, aus Eg. zu Drusen geordnete Prismen von grünblauem Oberflächenglanz, F. 233°, Zers. *Freie Base* mit NH_3 in A., Zers. über 300°. — *Pyrröätioporphyrin 6 (1,3,5,8-Tetramethyl-4,6,7-triäthylporphin)*, $C_{30}H_{33}N_4$, aus einem Gemisch von 5 g 4,4'-Dimethyl-3,3'-diäthyl-5,5'-dibrompyromethenbromhydrat u. 3,5 g 4,5,3',5'-Tetramethyl-4'-äthylpyromethenbromhydrat mit 10 g Bernsteinsäure u. 10 g Brenzweinsäure, Ausbeute 135 mg, aus Pyridin-Methylalkohol blauviolette Nadeln, F. 309°. *Fe-Salz*, $C_{30}H_{32}N_4FeCl$, F. 325°. *Cu-Salz*, $C_{30}H_{32}N_4Cu$, F. 260°. — *Pyrröätioporphyrin 4 (1,3,5,8-Tetramethyl-2,6,7-triäthylporphin)*, $C_{30}H_{34}N_4$, aus 5 g 4,4'-Dimethyl-3,3'-diäthyl-5,5'-dibrompyromethenbromhydrat u. 3,5 g 3,5,4',5'-Tetramethyl-3'-äthylpyromethenbromhydrat mit je 10 g Bernsteinsäure u. Brenzweinsäure während 30—40 Min. bei 195—210°, Ausbeute 160 mg. Aus Pyridin spießige Nadeln, F. 327°. *Fe-Salz*, $C_{30}H_{32}N_4FeCl$, schwarze rhomb. Blättchen, Zers. 330°. *Cu-Salz*, aus Chlf.-Methylalkohol, spindelförmige, schief abgeschnittene Stäbchen, F. 333°, Sintern ab 325°. — Alle Pyrroporphyrine u. ihre Metallkomplexsalze sind spektroskop. ident. — *3,5-Dimethyl-4-äthylpyromethenbromhydrat*, $C_{13}H_{17}N_2Br$ (IV), aus 1 g Pyrrol- α -aldehyd u. 1,3 g Kryptopyrrol in wenig Eg. mit 5 Tropfen HBr, durch Reiben in der Kälte erhält man das braunrote Methenbromhydrat, 1,1—1,4 g, aus Eg. gelbe, schief abgeschnittene Stäbchen, F. 193°, Zers., ab 145° Dunkelfärbung. — Durch Bromierung auf dem W.-Bad in Eg. *Verb. C₁₅H₁₆N₂Br₂*, besitzt keinen F., gibt mit Aceton Bromaceton. — *Dimethyl-diäthylporphin 3 (1,5-Dimethyl-2,6-diäthylporphin)*, $C_{26}H_{26}N_4$ (IX), durch Schmelzen des Bromierungsprod. von IV, 5 g, mit je 5 g Bernsteinsäure u. Brenzweinsäure bei 190—210°. Nach Salzsäurefraktionierung aus A. in glänzenden Stäbchen, 50 mg, F. 310°, Salzsäurezahl 3; die Lsg. in Pyridin ist reiner rot, als die von Ätioporphyrin. Spektrum. — *4,5-Dimethyl-3-äthylpyromethenbromhydrat*, $C_{15}H_{17}N_2Br$ (V), analog wie IV mit Hämopyrrol, Büschel rotgelber Stäbchen, F. 197°, umkrystallisiert aus Eg. Durch Bromierung *Verb. C₁₅H₁₆N₂Br₂*, aus Eg., ab 145° Zers. — Bei der Porphyrinrk. wird aus V das gleiche Porphyrin wie aus IV gewonnen. — *Hämin des Di-*

methyl-diäthylporphyrins, $C_{26}H_{24}N_4FeCl$, kleine, schwarzviolette Stäbchen. *Cu-Salz*, $C_{26}H_{24}N_4Cu$, lange Nadeln, F. 312°, aus Chlf. — *Sulfurierungsprod.*, Spektrum. Bromschillerungsvers. — Nebenprod. des Porphyrins, Salzsäurezahl 7,5, aus PAe. grün-schillernde, wetzsteinförmige Krystalle; Lsg. in Ä. in dicker Schicht rot, in dünner Schicht blaugrün, in HCl grünblau, Spektren. — *Verb. durch Kondensation von Furfurol mit Kryptopyrrol* in Eg.-Ä. mit HBr, aus Eg.-Ä. grüne, prismat. Stäbchen, F. 157°, Zers. — *Methen aus Thiophen- α -aldehyd und Kryptopyrrol*, $C_{13}H_{16}NSBr$, aus 1,1 g Thiophen-aldehyd u. 1,2 g Kryptopyrrol in 3 cem A. mit 5 Tropfen HBr, Anreiben mit Ä. Beim raschen Umkrystallisieren aus A.-Ä. gelbe, rechteckige Blättchen, F. 133°. Beim Stehen der Lsgg. entstehen grüne Prodd. Ließ sich nicht bromieren u. nicht in Porphyrin überführen. — *3-Methyl-2,4-dicarbäthoxy-5-acrylsäurepyrrol*, $C_{14}H_{17}O_5N$ (VI), durch Kondensation von 10 g 3-Methyl-2,4-dicarbäthoxy-5-formylpyrrol mit 5 g Malonsäure in 50 cem A. mit 4,7 g Anilin auf dem W.-Bad in 15 Stdn., abdest., Ausziehen mit HCl, Lösen in NaOH, Fälln mit HCl u. NaCl, 5—7 g Ausbeute. Aus Eg.-Ä. prismat. Stäbchen, F. 244°. — *3-Methyl-2,4-dicarbäthoxy-5-propionsäurepyrrol*, $C_{14}H_{19}O_5N$, durch Hydrieren mit Na-Amalgam, Fälln mit HCl, feine Nadeln aus A.-W., F. 209°. — *4,3',5'-Trimethyl-4'-äthyl-3,5-dicarbäthoxy-pyrromethenbromhydrat*, $C_{20}H_{27}O_4N_2Br$ (VII), aus dem Aldehyd mit Kryptopyrrol in Eg. mit HBr, umkrystallisiert aus wenig Eg., F. 160—162°, ab 130° Dunkelfärbung, kurze, braungelbe, schiefl abgeschnittene Stäbchen. Freie Base aus dem Bromhydrat in A. mit etwas NH_3 , Nadelbündel aus A.-W., F. 107°, in A. ll., $C_{20}H_{29}O_4N_2$. — *4,3',5'-Trimethyl-3,5-dicarbäthoxy-4'-propionsäurepyrromethenbromhydrat*, $C_{22}H_{27}O_6N_2Br$ (VIII), aus dem Aldehyd mit Kryptopyrrolcarbonsäure, verschmiert leicht, beim vorsichtigen Umkrystallisieren aus Eg.-Ä. schwarzglänzende, gelb durchscheinende Tafeln, F. 137—138°, Zers. (LIEBIG'S Ann. 482. 232—51. 13/10. 1930. München, Techn. Hochsch.) TREIBS.

Hugo Bauer und Eduard Strauss, *Beiträge zur Kenntnis substituierter Proteine: Nitrierung und Jodierung des Globins*. Das früher (vgl. BLUM, STRAUSS, Ztschr. physiol. Chem. 112 [1920]. 111) entworfene Bild über die Jodierbarkeit der Proteine hat sich in wesentlichen Punkten geändert. Bei den 3 Proteinen des Serums herrschen stöchiometr. Verhältnisse zwischen J-Aufnahme u. Tyrosingeh.; die Jodierungen nach BLUM u. STRAUSS haben stets konstante Endwerte ergeben, u. eine adsorptive Bindung des J kommt bei diesen Proteinen nicht in Frage. Das Globin zeigt in bezug auf seine JZ. eine Besonderheit. Zunächst wurde die Nitrierung des Globins durchgeführt; es errechnet sich für den Tyrosingeh. von 3,0% ein NO_2 -Wert von 0,76% u. für den Tryptophangeh. von 3,5% ein NO_2 -Wert von 0,79%, zusammen 1,55% NO_2 . Die NO_2 -Bestst. ergaben den Durchschnittswert von 1,44% NO_2 . Die Kern-JZ. (Jodierung in NH_3 u. Eg.) wurde zu 7,7% gefunden. Nach dem Tyrosingeh. des Globins müßte sie aber 4,03% sein. Das Globin nimmt also doppelt soviel J auf, als seinem Tyrosingeh. entspricht. Jodierung des Nitroglobins ergab die „B-Zahl“ (Jodwert der lediglich am C substituierten Substanz) von 5,9%, d. h. es ist statt des zu erwartenden einen J die dreifache Menge J eingetreten. Die „A-Zahl“ (an C u. N haftendes J) des Jodglobins beträgt 11,4%, die „B-Zahl“ 7,7%, demnach enthält Jodglobin 3,7% in abspaltbarer u. 7,7% J in festgebundener Form. Für Jodglobin ergeben sich die Werte: Dicarbonat jodiert: $A_1 = 9,69\%$, ammoniakjodiert: $A_2 = 11,2\%$. Die gefundenen Werte stimmen zur Berechnung, aus der folgt, daß im Jodglobin insgesamt 6 Atome J zu verteilen sind, u. zwar 4 auf C- u. 2 auf NH-Stellen, im Jodnitroglobin dagegen einmal 5 Atome J, wovon 3 auf C- u. 2 auf NH-Stellen, u. einmal 6 Atome J, wovon 3 auf C- u. 3 auf NH-Stellen entfallen. Im Falle des Jodglobins ist das Verhältnis C-J: NH-J wie 4: 2, bei Jodnitroglobin aus Dicarbonat ist es wie 3: 2, bei dem aus NH_3 wie 3: 3. Über die Verteilung des J in Jod- u. Jodnitroglobin auf das Tyrosin u. Histidin vgl. schemat. Darst. im Original. Alle Jodproteine, mit Ausnahme des Caseins, die die volle Menge des NH-Jods aufgenommen haben, sind gegen die Einw. von Pepsin-HCl gesperrt (festgestellt an Jodoalbumin, Jodeuglobulin usw.). Entfernt man durch H_2SO_3 das NH-J bis zur Gewinnung der B-Substanz, die nur am C jodiert ist, so ist diese durch Pepsin-HCl bis zur Bldg. von Jodalbuminosen aufspaltbar. Jodiert man die B-Substanz wieder auf den A-Wert, so erscheint die Sperrung von neuem. Das NH-Jod muß demnach an den —CO—NH-Bindungen gesucht werden.

Versuche. Das Globin wurde nach STRAUSS u. GRÜTZNER aus Pferdehämoglobin hergestellt; es enthielt im Durchschnitt 3,5% Tryptophan. Die Nitrierung des Globins wurde in Eg.-Lsg. u. mit wss. HNO_3 durchgeführt. Das Nitroglobin ist l. in verd. NaOH u. verd. NH_3 ; ll. in Essigsäure u. verd. HCl. Wird aus der essigsäuren

Lsg. durch Dialyse abgeschieden. Die MILLON-Rk., EHRLICH-NEUBAUER- bzw. VOISENET-Rk. u. die Schwefelbleiprobe fallen negativ aus; die Biuretrk. ist nicht darstellbar. Diazork. nach PAULY stark positiv. NO_2 -Geh. = 1,44%, entsprechend dem Eintritt von je 1 NO_2 in das im Globinmol. vorhandene Tyrosin u. Tryptophan. Aus dem S-Geh. u. NO_2 -Geh. folgt, daß eine tiefgreifende Spaltung des Globinmol. bei der Nitrirung nicht stattgefunden hat. Das Nitroglobin läßt sich mit Na-Hydro-sulfit zu einem *Aminoglobin* reduzieren. Die Aminoverb. zeigt positive Rk. nach P. EHRLICH auf aromat. Amine; es gelingt, die Substanz zu diazotieren u. durch Kupp-lung mit *Resorcin* oder β -*Naphthol* in farbschwache, rote *Farbstofflsgg.* überzuführen. Das reine Aminoglobulin gibt die Biuretrk. wieder. — Nitro- bzw. Aminoglobin wurden 4 Stdn. mit 5%ig. NaOH erhitzt, mit H_2SO_4 angesäuert u. die Biuretrk. des Nd. u. des Filtrats geprüft. Sowohl bei der Nitro-, wie der Aminoverb. war die Rk. des Nd. negativ; die des Filtrats des Aminoglobins positiv. — *Jodierung des Globins.* Globinlsg. wurde in konz. wss. NH_3 mit $\frac{1}{10}$ -n. J jodiert. Um das eingetretene NH-J sogleich zu entfernen, wird das Jodglobin unter Salzzusatz mit H_2SO_4 abgeschieden. Das Prod. ist ll. in verd. Essigsäure, weniger ll. in verd. HCl; MILLON-Rk. negativ, Schwefelbleiprobe schwach, EHRLICH-NEUBAUER-Probe stark positiv, Diazork. auf Histidin positiv; J-Geh. = 7,7%. Das gleiche Prod. (7,9% J) wurde bei Jodierung des Globins in Essigsäure mit J-Lsg. erhalten. — Nach der gleichen Methode (Jodieren in NH_3 -Lsg.) wurde Tyrosin zu *3,5-Dijodtyrosin* jodiert. 20%ig. HNO_3 macht aus Dijodtyrosin bereits bei Zimmertemp. alles J frei, nicht aber aus Jodglobin. — *Jod-nitroglobin* wurde durch Jodieren des Nitroglobins in NaHCO_3 -Lsg. oder in NH_3 dar-gestellt. — Um festzustellen, ob im Jodglobin das Tryptophan noch eine NO_2 -Gruppe aufzunehmen vermag, wurde das Jodglobin ebenso wie Globin nitriert. Das erhaltene *Nitrojodglobin* enthielt 0,75% NO_2 . — *Nitroovalbumin* wurde durch längeres Digerieren von Ovalbumin in 20%ig. HNO_3 bei Zimmertemp. dargestellt; ll. in NaHCO_3 , verd. Essigsäure, Eg., konz. HCl; unl. in verd. HCl; positive Rk. nach MOLISCH. NO_2 -Geh. 1,44—1,45%. — Über das Verh. der substituierten Proteine in Säuren u. ihr Verh. gegen Pepsin-HCl vgl. im Original. (Biochem. Ztschr. 211. 163—190. 1929. Frank-furt a. M., GEORG SPEYER-Haus.) SCHÖNFELD.

E. H. Buchner, *Das Verhalten von gequollener Gelatine in Wasserdampf.* (Vgl. WOLFF u. BUCHNER, Ztschr. physikal. Chem. 89. 271 [1915].) Die von LLOYD (C. 1920. III. 94) beobachtete Gewichtsabnahme von in Alkali- oder Säurelsgg. gequollener Gelatine in W.-Dampf wird bestätigt. Das Phänomen hängt nicht mit der Schwerkraft zusammen. In NaOH-Lsg. gequollene Gelatine verliert in Fl.-Gemischen (Tetralin + Äthylenbromid, Toluol + Bromoform, Acetophenon + Cyclohexan, Cyclohexan + Äthylenbromid) mit solcher D., daß die Gelatine darin schwimmt, erheblich an Gewicht. Die Größe der Quellung ist nicht ausschlaggebend; in konz. NaNO_3 - oder NaBr -Lsgg. auf das 40-fache Trockengewicht gequollene Gelatine verliert in W.-Dampf kein W. Gewichtsverlust alkal. gequollener Gelatine auch bei Vermeidung einer durch CO_2 -Aufnahme bedingten pH -Äbnahme. Der Fl.-Verlust hängt entweder mit pH -Änderungen infolge chem. Wechselwrkg. zwischen Gelatine u. Base bzw. Säure (Heranrücken des pH an den isoelekt. Punkt) oder mit Oberfläch-kräften zusammen. Der W.-Verlust ist eher der Oberfläche als dem Gewicht der Gelatine proportional. Die Formoltitration gibt vor u. nach Aufenthalt in W.-Dampf dieselben Ergebnisse. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 1047—51. 1929. Amsterdam, Univ.) KRÜ.

Maurice H. Simmers, *Eine Untersuchung der physikalischen Struktur von Fibrin durch Röntgenstrahlenkrystallmethoden.* Röntgendiagramme von Fibrin aus n. ge-ronnenem Blut zeigen kein Diffraktionsmuster im Gegensatz zu Diagrammen aus „Fibrin“, das durch Zusatz von CaCl_2 zu oxalsaurem Plasma dargestellt wurde. Ent-sprechende Muster können durch Zusatz von CaCl_2 u. Kaliumoxalat zu gepulvertem nichtkrystallinem Fibrin erhalten werden. Fibrin, das durch Zusatz von CaCl_2 zu citronensaurem Plasma hergestellt wurde, gibt kein Diffraktionsmuster. Reines Fibrin ist also keine krystalline Substanz. (Amer. Journ. Physiol. 94. 497—500. 1/9. 1930. Californien, Univ.) WRESCHNER.

G. B. Ray und G. H. Paff, *Eine spektrophotometrische Untersuchung von Muskel-hämoglobin.* (Vgl. RAY u. ISAAC, C. 1930. I. 3803.) Das verschiedene Verh. der Ab-sorptionskurven von Blut- u. Muskelhämoglobin deutet darauf hin, daß im Gegensatz zur Annahme von KENNEDY u. WHIPPLE (vgl. C. 1926. II. 781) Blut- u. Muskel-hämoglobin nicht ident. sind. Zweifellos ist die Pigmentfraktion beider Hämoglobine

die gleiche, die Proteinfraktionen aber sind verschieden. (Amer. Journ. Physiol. 94. 521—28. 1/9. 1930. Cleveland, Ohio, Western Reserve Univ. Med. School.) WRESCH.

[russ.] N. E. Seligson, Über Phytin und die Methoden zu seiner Untersuchung. Moskau: Staatl. Techn. Verlag. 1930. (84 S.) Rbl. 1.50.

E. Biochemie.

E. Enzymchemie.

O. Steppuhn und Xenia Utkina-Ljubowzowa, *Proteolytische Zellfermente von ägyptischen Mumien (etwa 3000-jährig) und Mammut (etwa 30 000 bis 100 000-jährig)*. Die früher für alle heutigen Lebewesen (soweit untersucht) gefundene Charakteristik der intracellulären proteolyt. Fermentmechanismen, gegeben durch Optimalaciditäten für Caseinverdauung, gilt auch für konserviertes, erhalten gebliebenes Material größten Alters — Mumien (etwa 3000 Jahre) u. Mammut (30 000 bis 100 000 Jahre). Die heutigen Zellfermente verdauen Mumien- u. Mammutprotein ebensogut wie ein beliebiges Zellsubstrat heutiger Lebewesen. Das heterolyt. Vermögen ist allen Zellfermenten eigen. Jedes Teilferment des proteolyt. Systems der Zelle ist auf ein chem. allgemein charakterisierbares Substrat eingestellt; woher aber dieses Substrat stammt, ob von Tier oder Pflanze, oder Hefen usw., ist für das Zellferment gleich; ein jedes solches Substrat wird verdaut. (Biochem. Ztschr. 226. 237—42. 22/9. 1930. Moskau, Abt. für experimentelle Pathologie u. Pharmakologie des staatlichen Chemo-pharmaz. Forschungsinst.) KOBEL.

Harald Kylin, *Über die jodidspaltende Fähigkeit der Phäophyceen*. In einem bei Zimmertemp. bereiteten Auszug von *Laminaria digitata* ließ sich entgegen DILLON (C. 1929. I. 1471) kein Prinzip nachweisen, das aus einer angesäuerten Lsg. von Jodiden J in Freiheit zu setzen vermag. Auch die von DANGEARD (Le Botaniste 22. [1930]) als Jodovolatilisation beschriebene Verflüchtigung von elementarem J aus unverletzten lebenden Thallusstücken von *Laminaria* konnte nicht nachgewiesen werden, wenn das Stärkereagens in Meerwasserlsg. appliziert wurde. Dagegen spalten die lebenden Laminariablätter aus einer Jodidlsg. J ab, eine Erscheinung, welche durch das Vorhandensein eines in den Oberflächenzellen gebildeten u. aus ihnen heraustretenden oxydativen Fermentes erklärt wird (vgl. KYLIN, C. 1930. I. 1161). Wenn jedoch die Stärkelsg. in dest. W. oder noch besser in mit Essigsäure angesäuertem W. angewendet wurde, läßt sich die von DANGEARD beschriebene J-Verflüchtigung feststellen, ebenso nach Vorbehandlung der Thallusstücke mit Chlf. u. Ä., also unter Bedingungen, welche die Durchlässigkeit der Oberflächenzellen vergrößern u. damit den Austritt von Jodiden aus dem Zellinhalt ermöglichen. Das freie J wird aus diesen austretenden Jodiden unter Einw. eines oxydierenden Fermentes in der Außenwand der lebenden Oberflächenzellen gebildet. Werden die Zellen durch das Narkoticum oder durch Erhitzen auf 100° abgetötet, so wird das Jodidspaltungsvermögen aufgehoben. Trocknen an der Luft, Behandeln mit Essigsäure, 5%ig. HCl oder 5%ig. H₂SO₄ zerstört das Ferment nicht. (Ztschr. physiol. Chem. 191. 200—210. 29/9. 1930. Kristineberg, Schweden, Biol. Stat.) GUGGENHEIM.

V. N. Patwardhan und Roland V. Norris, *Studien über Enzymwirkung*. I. Mitt. *Cholam (Körnerhirsen)-Amylase (Sorghum vulgare)*. Vergleichende Unters. der Cholam- u. Gerstenmalzamyase. Die Ergebnisse bestätigen die Befunde von NORRIS u. VISWANATH. Das Cholamenzym hat ein relativ geringes Verzuckerungsvermögen, aber ein höheres Verflüssigungsvermögen als Gerstenmalzamyase. Die beiden Wrkgg. werden durch zwei verschiedene Enzyme ausgelöst. (Journ. Indian Inst. Science Serie A. 11. 121—33. 1929. Bangalore, Ind. wiss. Inst.) SCHÖNFELD.

D. Narayanamurti und Roland V. Norris, *Studien über Enzymwirkung*. II. Mitt. *Natur der Amylase*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Aktivität von Cholam-Malzdiastase wird durch Elektrodialyse erheblich gesteigert. Die dialysierte Malzdiastase zeigt keine der üblichen Eiweißrkk., aber eine stark positive MOLISCH-Rk. Durch Elektroosmose wird Cholam-Malzdiastase in 2 Fraktionen getrennt, die eine wirkt stark verzuckernd, die andere verflüssigend. (Journ. Indian Inst. Science Serie A. 11. 134—39. 1929. Bangalore.) SCHÖNFELD.

D. Narayanamurti, C. V. Ramaswami Ayyar und Roland V. Norris, *Studien über Enzymwirkung*. III. Mitt. *Amylase aus Cumbu (Pennisetum typhoideum)*. (II. vgl. vorst. Ref.) Unters. über das optimale pH bei der Bereitung des Enzyms unter

verschiedenen Temp. usw. (Journ. Indian Inst. Science Serie A. 12. 105—08. 1929.)

D. Narayanamurti und **C. V. Ramaswami Ayyar**, *Studien über Enzymwirkung*. IV. Mitt. *Tyrosinase I.* (III. vgl. vorst. Ref.) Akt. *Tyrosinase*-Präparate, längere Zeit in wss. Lsg. haltbar, wurden aus ungekeimter *Dolichostylis*-Saat erhalten. Die Löslichkeitsverhältnisse beweisen die kolloidale Natur des Enzyms. Optimales pH u. isoelektr. Punkt des Enzyms bei ca. 6,5. In wss. Lsg. ist das Enzym bis zu 70° stabil. Tyrosinase kann durch die Strahlen der Quarz-Hg-Dampf-Lampe aktiviert werden. Prakt. elektrolytfreie Enzympräparate wurden durch Elektrodialyse erhalten, die Aktivität der elektrodialysierten Tyrosinase war erheblich gesteigert. Die Elektrodialyse u. Ultrafiltrationsverss. ergaben, daß Ggw. anorgan. Salze für die Wrkg. des Enzyms nicht notwendig ist; falls überhaupt noch ein Koenzym zugegen ist, so muß es kolloidal oder an einen kolloidalen Träger gebunden sein. (Journ. Indian Inst. Science Serie A. 12. 109—29. 1929. Bangalore.)

SCHÖNFELD.

Juožas Osja Giršavičius, *Studien über Antiglyoxalase. I. Die Wirkung von Pankreasextrakt auf Phenylglyoxal*. Die Bldg. von Säure aus *Phenylglyoxal* wird mit Hilfe des BARCROFT-Manometers gemessen. Bei Zusatz von Pankreasextrakt zu *Phenylglyoxal* wird Bldg. von Säure beobachtet. Dies beruht nicht auf Umwandlung in Mandelsäure, sondern ist aufzufassen als Rk. mit Aminoverbb., z. T. Diaminosäure, unter Bldg. einer wl. orangefarbenen Substanz. Die im Pankreasextrakt sich findenden Diaminosäuren können nicht für die ganze Rk. in Betracht kommen, da gefunden wurde, daß Polypeptide, auch solche mit Monoaminosäuren, auch dieser Rk. unterliegen, während freie Monoaminosäuren die Rk. nicht geben. (Biochemical Journ. 24. 446—52. 1930. Cambridge, Biochemical Lab.)

HESE.

Sidney A. Portis, *Studien über die Lecithinverdauung durch pankreatische Fermente*. Norm. Duodenalsaft verdaut Lecithin. Magensaft tut es nicht. Schwangerschaft verändert die lecithinspaltenden Eigg. des Pankreas nicht. Störungen werden aber bei Kreislaufkranken bemerkt, ebenso beim unbehandelten Duodenalulcus. Alkalizufuhr behebt die letztgenannte Störung. (Journ. Amer. med. Assoc. 91. 1248—54. 1928. JOHN MC CORMICK-Inst. f. infect. diseases, Cook County Hosp. Sep.)

OPPENHEIMER.

W. Grimmer und **Hans Engel**, *Zur Kenntnis der Milchperoxydase*. Die Peroxydase ist durch Fällung mit den verschiedensten Mitteln vom Milchalbumin nicht zu trennen. Bei der Pankreatinverdauung ist im Resteiweiß eine starke Steigerung der Peroxydasenrk. festzustellen. Da ferner durch Erhitzen die Peroxydase weit stärker geschädigt wird, als der Ausflockung des Albumins entspricht, wird geschlossen, daß die Milchperoxydase zwar in sehr naher Beziehung zum Albumin steht, aber nicht mit ihm ident. sein kann. Entweder ist sie vom Albumin verschieden u. diesem nur in der Fällbarkeit ähnlich, oder an einen bestimmten Komplex des Albuminmoleküls gebunden, der durch Pankreation wenig, durch Hitze stark beeinflußt wird. Die chem. Natur der Peroxydase ist ungeklärt. (Milchwirtschaftl. Forsch. 10. 273—96. 6/10. 1930. Königsberg i. Pr., Univ.)

GROSZELD.

Hans Koeppe, *Ultraviolettstrahlen und Katalase*. Im Rahmen einer ausführlichen, krit. Zusammenfassung stellte Vf. u. a. fest, daß die Katalase des Blutes durch H_2O_2 oder den bei der Zers. freiwerdenden O_2 nicht zerstört wird. Auch ist die H_2O_2 zersetzende Kraft einer bestimmten Katalasemenge von einer konstanten Größe. Die Zers. einer H_2O_2 -Lsg. bei Bestrahlung mit einer Quarzlampe ist proportional der Größe der belichteten Fläche. — Eine gleichmäßige Zufuhr von Strahlenenergie bewirkt eine vollkommen gleichmäßige Zers. des H_2O_2 . — Die Funktion der Katalase des Blutes besteht darin, daß sie die Verb. des O_2 mit den Fetthüllen ermöglicht; das Oxyhämoglobin wird also reduziert. (Arch. Kinderheilkunde 89. 70 Seiten. Sep.)

NORD.

Mario Rigoni, *Bericht über die Fixierung von H_2O_2 und Katalasen in Menschenblut*. (Vgl. auch C. 1929. I. 255.) Blut wird mit isoton. NaCl-Lsg. (0,98%) auf 2% verd. Von dieser Lsg. gibt man 0,5 ccm in 10 Reagensgläser, welche in 0,5 ccm isoton. NaCl-Lsg. 1—10 mg H_2O_2 enthalten u. stellt bis zu 24 Stdn. in einen Thermostaten von 37°. Die Fixierung von H_2O_2 läuft parallel mit dem Katalasengeh. Näheres im Original. (Atti Soc. medico-chirurgica Padova 1928. Padua. 4 Seiten Sep.)

GRIMME.

Arturo Sabatini, *Wirkung von Chinin auf die Blutkatalase*. Mit *Chininbichlorhydrat* behandelte Kaninchen wurden nach 1—3 Stdn. entblutet u. die Katalasetiter durch Zers. von H_2O_2 bestimmt. Die Chininbehandlung führt im Vergleich zu n. Blut zu keiner erheblichen Veränderung des Katalasegeh., sondern nur zu einer geringfügigen Erhöhung. (Arch. Farmacol. sperim. 50. 72—97. 1929. Ist. di chim. fisiol.)

SCHNITZER.

Paolo Introzzi, *Der diagnostische Wert des Nachweises von Organlipasen im Blutserum. Über die Gegenwart einer gegen Arsen resistenten Lipase im Blutserum Basedowkranker.* Mittels der stalagmometr. Methode von RONA läßt sich im Blute Basedowkranker eine As-resistente Lipase nachweisen. Sie stammt wahrscheinlich aus der Schilddrüse, welche ebenfalls eine As-resistente Lipase enthält. (Minerva medica 8. 17 Seiten. 1928. Pavia. Sep.) GRIMME.

Frederick L. Gates, *Eine Methode zur Bestimmung proteolytischer Enzyme.* Bei Behandlung eines belichteten photograph. Films mit proteolyt. Enzymen nimmt die D. der Silberschicht infolge des fortschreitenden Abbaus der Gelatineschicht allmählich ab. Die relative D. der Schicht wird vor u. nach der Enzymwrkg. mit einer Suspension der gleichen Silber-Gelatineschicht im DUBOSQ-Colorimeter verglichen. (Science 72. 147—48. 8/8. 1930. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.) HESSE.

E₂. Pflanzenchemie.

L. Zechmeister und P. Tuzson, *Über eine sterinartige Verbindung aus den Kelchblättern der Sonnenblume.* Aus den Kelchblättern von Helianthus annuus wurde gelegentlich statt des darin enthaltenen Farbstoffs, eines Xanthophyllisomeren, eine farblose Verb. von der Zus. C₂₁H₃₆O₂ isoliert. Zu ihrer Darst. wurde das lufttrockene Material mit Bzl. erschöpft, das Lösungsm. abgedampft, mit Ä. aufgenommen, methylalkoh. KOH zugegeben, der Ä. nach längerem Stehen alkalifrei gemacht, konz., mit PAe. versetzt u. wiederholt mit 85%ig. CH₃OH ausgeschüttelt. Nach Zugabe von viel W. ließ sich die Substanz aus der methylalkoh. Lsg. in Ä. überführen. Dieser wurde abgedampft, der Rückstand mit Chlf. aufgenommen, mit PAe. versetzt u. die abgeschiedene rötliche M. aus CH₃OH umkrystallisiert. [α]_D²⁰ in Chlf. = +41,2°. Farblose, dünne, rhomb. Tafeln, F. 243°, unl. in W., ll. in Ä., Bzl., sl. in Chlf., l. in konz. H₂SO₄ mit gelblich-bleisroter Farbe, beim Erwärmen bräunlich rot. Keine blaugrüne Zone beim Unterschichten der Eg.-Lsg. mit H₂SO₄. Rk. nach SALKOWSKY-HESSE: H₂SO₄ in durchfallendem Licht hell rosenrot, gelblich fluoreszierend, Chlf. zunächst farblos, nach LIEBERMANN-BURCHARDT: Chlf. amethystblau, Säure dunkel rötlichbraun. Gegen Br u. KMnO₄ ist die Verb. ungesätt., Digitonin fällt nicht. Das Acetat u. das durch Oxydation mit CrO₃ erhaltene Keton krystallisieren nicht. Letzteres bildet ein Semicarbazon, glänzende, zu Garben verwachsene Tafeln, F. 263°. Phenylhydrazon, blaßgelbe Rosetten, F. unscharf 210°. (Ztschr. physiol. Chem. 192. 22—24. 9/10. 1930. Pécs, Chem. Inst., Univ.) GUGGENHEIM.

J. Gollan, *Über das Vorkommen von Rutosid (Rutin) in den frischen Blüten von Forsythia pendula L.* Vf. konnte aus den Blüten von Forsythia pendula Rutin isolieren u. einwandfrei identifizieren, so daß dessen Vork. jetzt in 19 Pflanzenfamilien nachgewiesen ist. (Bull. Soc. Chim. biol. 11. 1164—69. 1929. Nationalmuseum f. Naturgeschichte.) HERTER.

M. Bridel und S. Grillon, *Das Methylsalicylatglucosid aus Gaultheria procumbens L. ist Monotropidosid.* (Bull. Soc. Chim. biol. 10. 1326—34. Journ. Pharmac. Chim. [8]. 9. 5—14. — C. 1928. II. 2564.) SCHÖNFELD.

M. Bridel und S. Grillon, *Über die Gegenwart größerer Mengen von Monotropidosid in Gaultheria procumbens L. (ganze Pflanze) nach Trocknen.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde bestätigt, daß die getrocknete Gaultheria procumbens sowohl in den Blättern wie in den Stengeln u. der Wurzel ein Methylsalicylatglucosid enthält, das durch ein in der Pflanze enthaltenes Enzym u. durch Rhamnodiastase hydrolysiert wird. Die Blätter enthalten 2,2, die Stengel 0,765, das Rhizom 0,335% Glucosid. Aus den getrockneten Blättern wurde das Monotropidosid krystallin. dargestellt (1,28%); Eigg.: beim Behandeln mit konz. H₂SO₄ entwickelt es Methylsalicylatgeruch; wird durch Orcin + HCl in der Wärme violett gefärbt; α_D in W. = —59,23. (Journ. Pharmac. Chim. [8]. 9. 193—202. Bull. Soc. Chim. biol. 11. 466—74. 1929.) SCHÖNF.

Brij Behari Lal Dikshit und Sikhibhushan Dutt, *Vorläufige chemische Untersuchung von Aegle Marmelos oder Indischer Bel.* Dieser im trop. Indien wachsende Baum ist eine der wichtigsten ind. medicin. Pflanzen. Vff. haben die verschiedenen Teile zerkleinert, getrocknet u. mit mehreren Lösungsm. extrahiert. — W u r z e l n. A.-, Chlf.-, Ä.- u. Essigester-Extrakte. Dunkelbraune, viscosa Fll., bitter, unangenehm riechend, unl. in W. u. k. Alkalien, l. in sd. Lauge, daraus mit Säure gelatinös fällbar. Reduzieren langsam sd. FEHLINGSche Lsg. Mit alkoh. FeCl₃ vorübergehend blau. H₂SO₄-Lsgg. blutrot. — PAe.- u. Bzl.-Extrakte. Hellgelbe Öle, sehr bitter, ll. in Lauge. Keine Alkaloidrkk. Reduzieren schnell FEHLINGSche Lsg. — W.-Extrakt. Viscosa,

braune Fl. Mit FeCl_3 blauschwarz. Enthält 0,7% Tannin u. 0,3% Zucker. — R i n d e. Enthält 1,05% Tannin, 1,23% reduzierende u. 1,66% Gesamtzucker. — A.-Extrakt. Gelbgrün, klebrig, stark nach Chlorophyll riechend. Mit W. hellgrünes Pulver, l. in Lauge, mit Säure gelatinös fällbar. Reduziert schnell FEHLINGSche Lsg. Mit alkoh. FeCl_3 braunroter, mit Pb-Acetat schmutzig grüner Nd. H_2SO_4 -Lsg. rot. — Essigester- u. Chlf.-Extrakte. Dunkelgrün, klebrig. Reduzieren langsam FEHLINGSche Lsg. Mit FeCl_3 u. Pb-Acetat wie vorst. H_2SO_4 -Lsgg. rotbraune bzw. violett. — Pae.-, Ä.- u. Bzl.-Extrakte. Hellgrün, klebrig, unl. in W., l. in Lauge, daraus mit Säure milchig. H_2SO_4 -Lsgg. rotbraun. — W.-Extrakt. Klebrig, braun, hauptsächlich Tannin u. Zucker. — B l ä t t e r. Enthalten eine Spur flüchtiges Öl, 2,1% Tannin, 2,02% Gesamt- u. 1,52% reduzierende Zucker. — A.-, Chlf.-, Essigester- u. Ä.-Extrakte. Hauptsächlich Chlorophyll. — Pae.- u. Bzl.-Extrakte. Gelbgrüne Wachse, unl. in W. u. Lauge. H_2SO_4 -Lsgg. hellgelb. Geben die Rkk. des Carotins. — W.-Extrakt. Dunkelbrauner Sirup, beim Stehen Nd. von organ. Ca- u. Mg-Salzen. Mutterlauge enthält Tannine, Zucker, Farbstoffe, Salze organ. Säuren. — F r u c h t. Enthält eine hellgelbe, breiige M., nach Trocknen braunrot. — A.-, Chlf.-, Essigester- u. Ä.-Extrakte. Dunkelrote Sirupe, intensiv riechend, süßlich u. zusammenziehend schmeckend, teilweise l. in W., völlig in Lauge. Reduzieren langsam FEHLINGSche Lsg. Mit FeCl_3 schmutzig blau. Entfärben Br u. KMnO_4 . A.-Extrakt enthält 3,7% reduzierende u. 4,6% Gesamtzucker. Asche enthält Ca, Mg u. Fe. — PAc.- u. Bzl.-Extrakte. Scheiden Nadeln aus. Mutterlaugen hinterlassen braunrote Öle von D.²⁰ 0,930, SZ. 26,04, VZ. 199,2, HEHNER-Z. 94,4, JZ. 114,5, AZ. 0, REICHERT-MEISSEL-Z. 3,6, Unverseifbares 7,56%. Obige Nadeln zeigen nach Krystallisieren aus verd. A. F. 103° u. werden *Marmelosin* genannt. — W.-Extrakt. Rotbrauner Sirup, meist Zucker. — S a m e n. Sehr bitter. Enthalten 11,94% Öl, 17,5% Stärke u. 12,8% Albuminoide. Mit Fullererde gereinigtes Öl hellgelb, W. 0,8%, D.²⁰ 0,914, SZ. 1,8, VZ. 195,2, HEHNER-Z. 91,3, JZ. 126,1, AZ. 0, REICHERT-MEISSEL-Z. 2,8, Unverseifbares 2,7%. Bitter, brennt mit heller, schwach rußender Flamme, bildet an der Luft eine elast. Haut, wirkt innerlich gut abführend. (Journ. Indian chem. Soc. 7. 759—64. Aug. 1930. Allahabad, Univ.) LINDENBAUM.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

G. Mezzadrolì und E. Varettoni, *Wirkung des Radiums auf die Keimung von Samen*. (Vgl. C. 1930. I. 3683.) Bestrahlung mit γ -Strahlen in kleinster Dosis wirkt meistens günstig, in stärkerer Dosis schädlich. Unter günstigsten Verhältnissen wurde eine Erhöhung der Keimungszahl um 30%, des Wachstums um 80% erzielt. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 12. 73—80. Juli 1930.) GRIMME.

Paul Haas und Thomas George Hill, *Eine Untersuchung der Stoffwechselprodukte gewisser Tangarten*. I. *Zucker*. Der alkoh. Extrakt von *Pelvetia canaliculata*, *P. canaliculata forma libera*, *Ascophyllum nodosum* u. *Fucus serratus* wurde auf Drehung, Farbrrk. (MOLISCH, THOMAS, BIAL) u. Red. von FEHLINGScher Lsg. untersucht. Der Extrakt von *P. canaliculata* u. *P. c. forma libera* enthält im Gegensatz zu dem von *Ascophyllum* u. *Fucus* eine kleine Menge eines freien, FEHLINGSche Lsg. reduzierenden Zuckers. Der Reduktionsgrad wurde noch durch Hydrolyse des Extraktes gesteigert. Der Zucker ist wahrscheinlich eine Pentose. Für *P. c. forma libera* beträgt der Zuckergeh., nach der Methode von BERTRAND bestimmt, 0,85%, auf Sirup, u. 0,018%, auf Frischgewicht berechnet. Bei *P. c.* reduzierte der dialysable Pentosekomplex erst nach der Hydrolyse FEHLINGSche Lsg. Diese Verb. ist entweder ein Disaccharid oder ein Pentosebestandteil aus der Zellwand. Bleibt das lufttrockene Material einige Zeit liegen, ehe es extrahiert wird, so ist die Zuckerrk. negativ. (Biochemical Journ. 23. 1000—04. 1929. London, Botan. Depart., Univ. Coll.) MAHN.

Paul Haas und Thomas George Hill, *Eine Untersuchung der Stoffwechselprodukte gewisser Tangarten*. II. *Mannit und Mannan*. (I. vgl. vorst. Ref.) Aus den wss. Extrakten von *Pelvetia canaliculata* konnte Mannit als Tribenzylidenderiv. (weiße, seidige Nadeln, F. über 204—207°) isoliert werden u. aus dem entsprechenden Extrakt von *P. c. forma libera* ein Tribenzylidenderiv. vom F. 211—215°. Ferner konnte die Anwesenheit von Mannit in den wss. Extrakten von *Ascophyllum nodosum*, *Fucus serratus* u. *Laminaria digitata* bestätigt werden. Sowohl aus dem alkoh. Waschwasser des rohen Tribenzylidennannits (aus *P. c. u. P. c. forma libera* dargestellt) wie aus dessen Mutterlaugen ließ sich ein Dibenzylidenderiv. (Nadeln, F. 165—168°, wl. in k. A., ll. in Essigester, Chlf., unl. in Leichtpetroleum) isolieren, das nach den Vif. Dibenzylidennannan ist. Aus dem Tribenzylidennannit, der aus dem Extrakt von *F. serratus* u.

L. digitata gewonnen war, ließ sich kein Dibenzylidenmannan isolieren. Ein Kontrollvers. zeigte, daß sich das Dibenzylidenmannan nicht bei der Kuppelung des Mannits mit Benzaldehyd bildete. Vff. synthetisierten in einer geringen Menge ein wahrscheinlich isomeres Dibenzylidenmannan aus Mannit durch dessen Erhitzen im Rohr auf 300—308° u. Kuppeln mit Benzaldehyd. Das synthet. Prod. ist in A. ll., kristallisiert in sternchenförmig gruppierten glitzernden Prismen vom F. 113—115°. (Biochemical Journ. 23. 1005—09. 1929. London, Botan. Depart., Univ. Coll.) MAHN.

V. D. Allison, *Beobachtungen über den Wert eines Kupfersulfat-Tellurit-Nährbodens für die Isolierung von Diphtheriebazillen*. Der Nährboden von ALLISON u. AYLING der K-Tellurit u. CuSO_4 enthält, wirkt deutlich selektiv auf Diphtheriebazillen u. Organismen der diphtheroiden Gruppe, während Staphylokokken, Streptokokken u. ä. durch das CuSO_4 unterdrückt werden. (Brit. Journ. exp. Pathology 11. 244—48. Aug. 1930. London, County Council, Park Fever Hospital, Southern Group Laboratory.) ENGEL.

Isabelle Gilbert und Martin Frobisher jr., *Die Hydrolyse von hippursäurem Natrium durch verschiedene Bakterien*. Zur Prüfung verschiedener Typen von Organismen auf ihre Wrkg. auf hippursäures Na wurden die Organismen in Nährlsgg. vom pH = 7,6 gezüchtet mit 1% Na-Hippurat. Die Hydrolyse wurde durch Formoltitration des entstandenen Glykokolls geprüft. Nach 5 Tagen war die Hydrolyse positiv bei *B. lactis aerogenes* (9 Stämme), *B. bronchisepticus* (9 Stämme), *B. terminalis*, *B. anthracoides*, *B. mesentericus encapsulatus*, *Staphylococci aureus u. albus* (39 Stämme), *Acne staphylococci* (10 Stämme); Hydrolyse war zweifelhaft bei einem Stamm *B. alkaligenes* (3 Stämme davon negativ) u. *B. centerosporus*. (Bull. Johns Hopkins Hospital 47. Nr. 1. 55—60. Juli 1930. The Johns Hopkins University, Department of Pathology and Bacteriology.) ENGEL.

Anthony Kozlowski, *Vergleichende Untersuchung über die Wirkung von ricinusölsaurem Natrium auf Bakterien*. Die baktericide Wrkg. von ricinusölsaurem Na hängt ab von der spezif. Zellempfindlichkeit der Bakterien, der Konz. der Seifenslg., Zeit u. Temp. Die Streptokokken von Rotlauf, Masern u. Scharlach wurden in Verd. 1:5000 in 7 Stdn. bei 35° C abgetötet. 1:20 000 hemmte schon das Wachstum. Pneumokokken wurden unter ähnlichen Bedingungen in Verd. 1:10 000 abgetötet. Pneumokokken werden fast vollständig durch ricinusölsaures Na 1:5000 aufgelöst. Diphtherie- u. Tuberkelbazillen sind empfindlich gegen Na-Ricinoleat, während *B. paratyphosus*, *B. dysenteriae*, *B. coli communis* u. *S. fecalis* ziemlich resistent sind. — Streptococci *lacticus*, *pyogenes u. viridans* werden in ihrem Wachstum bei Verd. 1:5000 gehemmt, bei 1:1000 aber nicht getötet. (Journ. Bacteriology 16. 203—09. 1928. Albany, New York State Department of Health, Division of Laboratories and Research. Sep.) ENGEL.

Bettylee Hampil, *Die Wirkung reiner Seifen auf die baktericiden Eigenschaften phenolischer Germicide*. Es wurden benutzt von Seifen Na-Oleat, Na-Myristat, Na-Palmitat, Na-Stearat, K-Palmitat u. K-Stearat in bestimmten Verdünnungen, als Desinfektionsmittel Phenol, m-Kresol, sek. Butylphenol, n-Butylresorcin u. n-Hexylresorcin, als Organismen *Bacillus typhosus* u. *Staphylococcus aureus*. Seifenslgg. in disperser Phase hemmen die baktericide Wrkg. der Phenole. Die Hemmung wird größer mit der Größe des Fettsäuremoleküls. (Journ. Bacteriology 16. 287—300. 1928. Johns Hopkins University, School of Hygiene and Public Health, Department of Bacteriology. Sep.) ENGEL.

A. Clementi, *Über die Bedingungen, unter denen sich die antibakterielle und antitoxische Wirkung der Galle auswirkt*. I. *Verlangsamung der Milchsäuregärung in Gegenwart von Gallensalzen*. Die Verlangsamung der Milchkoagulation durch Milchsäuregärung in Ggw. von Gallensalzen ist bedingt durch Bindung der gebundenen Säure durch die Gallensalze. (Arch. Scienze biol. 13. 211—20. 1929. Catania.) GRIMME.

A. Clementi und A. Castelli, *Über die Bedingungen, unter denen sich die antibakterielle und antitoxische Wirkung der Galle auswirkt*. II. *Die Entwicklung von Bacterium coli in Gegenwart von Galle und Natriumtaurocholat*. (I. vgl. vorst. Ref.) Galle u. Na-Taurocholat wirken hemmend auf die Entw. von Bakterien. (Arch. Scienze biol. 13. 221—34. 1929. Catania.) GRIMME.

Filippo Neri und Francesco Simonetti, *Über die Gegenwart und die Bedeutung des Colibacillus in der Milch*. Der *B. coli* ist in Handelmilch von den Vff. stets gefunden worden, obgleich nach ihren Feststellungen die Innehaltung der elementarsten Sauberkeit genügt, um — vom 1. Tropfen abgesehen — eine colibakterienfreie Milch zu erhalten. Am Schluß des Melkens ist nie *B. coli* in der Milch vorhanden. — *B. coli* ist

in der Mikroflora der Euter nicht enthalten. Seine Ggw. ist ein Zeichen für fäkale Verunreinigung der Milch oder Unsauberkeit der Gefäße bzw. der Hände des Melkers. Die „colimetr.“ Unters. wird zur Milchüberwachung empfohlen. Die Technik der Unters. wird ausführlich beschrieben. (Annali Igiene 40. 345—53. Mai 1930.) ENGEL.

N. C. Beetlestone, *Osmose und Gärung*. I. Das osmot. Verh. der Hefe wurde durch direkte Messung der Zelldimensionen nach der Methode des Vf. (Journ. Inst. Brewing 34. 31) ermittelt. Das Zellvol., das die Hefe in dest. W. erreicht, ist eine für jede Rasse charakterist. Größe. Bei 10° stellt sich das osmot. Gleichgewicht in 4 Stdn. ein. Die osmot. Wrkg. der verschiedensten Kohlehydrate (Lactose, Maltodextrin, Rohrzucker, Maltose, Dextrose, Invertzucker, Würze-Extrakt) war bei gleicher Konz. (Gewichtsprozente) gleich stark. 10 bis 12⁰/₁₀ig. Kohlehydratlsgg. hatten denselben osmot. Effekt wie 5 bis 7⁰/₁₀ig. Lsgg. von A. Daraus ergibt sich die Folgerung, daß die Bldg. von A. aus Zucker bei der Gärung an sich keine Änderungen der osmot. Bedingungen hervorruft. (Journ. Inst. Brewing 36. 483—94. Okt. 1930.) KOLBACH.

Guisepe Guidi, *Die Frage der gärungsbegünstigenden Kraft der Mineralwässer. Beobachtungen und experimentelle Untersuchungen*. Die untersuchten Mineralwässer (Arno, Torretta, Tamerici u. Regina) wirkten positiv begünstigend auf *Saccharomyces cerevisiae*-Hefe, negativ auf emulsin- u. oxydaseerzeugende Organismen. (Arch. Farmacol. sperim. 46. 275—86. 1929. Florenz.) GRIMME.

Ch. Dopter et E. Sacquépée, *Précis de bactériologie*. T. I. 4e ed. Paris: J.-B. Bailliere et fils 1930. (618 S.) Br.: 48 fr.; cart.: 60 fr.

E₅. Tierphysiologie.

—, *Ergebnisse der Hormonforschung*. Zusammenfassender Bericht über Chemie, Physiologie u. therapeut. Wirksamkeit der *Hormone* aus Nebenniere, Schilddrüse, Nebenschilddrüse, Bauchspeicheldrüse, Keimdrüsen, Hypophyse, Thymusdrüse u. Zirbeldrüse. (Pharmaz. Ber. 5. 129—41. 1930.) HERTER.

Vladimir Korenschewsky und Marjorie Dennison, *Die Wirkung von Kryptorchismus und der Kastration auf die chemische Zusammensetzung von Ratten*. Bestst. von Trockensubstanz, N u. Fett. Die kryptorchchen u. die kastrierten Ratten waren fettreicher als n. (Biochemical. Journ. 24. 954—60. 1930. London, Lister Inst.) WADEHN.

C. Guerriero, *Autotransplantate von Uterushörnern; ihre Empfindlichkeit gegenüber Ovarialhormonen*. Die Autotransplantate von Tubenstücken unter die Haut wurden bei Kaninchen nicht resorbiert, das Epithel behielt seine Reaktionsfähigkeit gegenüber den Sexualhormonen bei; die transplantierten Stückchen schwellen an, wenn das Tier in Brunstzustand geriet; es bildete sich Sekret in der Höhlung der transplantierten Tuben. Die Hormone wirken also unter Ausschaltung des Nervensystems direkt auf die Hormone. (Compt. rend. Soc. Biol. 103. 719—22. 7/3. 1930.) WADEHN.

O. Klein, *Über die Resorptionsdauer gleichzeitig angelegter Quaddeln von physiologischer Kochsalzlösung und solcher von isotonischer Traubenzuckerlösung. Resorptionsbeschleunigung durch Pituitrin*. Während normalerweise die Resorption von intracutan angelegten Quaddeln (0.4 ccm) von physiolog. NaCl-Lsg. u. isoton. Glucose-lsg. gleichschnell (in 45—60 Minuten) stattfindet, ist nach intravenöser Pituitrininjektion die Resorption der NaCl-Quaddel bereits in 20—25 Minuten beendet. Die Resorptionsgeschwindigkeit der Glucosequaddel ist nicht beeinflusst. (Med. Klinik 26. 1364—65. 12/9. 1930. Prag, II. Deutsch. Med. Univ.-Klin.) WADEHN.

G. Carbonaro, *Wirkung von Adrenalin auf den Blutdruck bei intraperitonealer, intrapleuraler und intraperikardialer Zufuhr*. Die Blutdruckwrkg. des Adrenalins ist bei Einführung in die Bauchhöhle, Brusthöhle oder Herzbeutel des Hundes erst mit wesentlich höheren Dosen als bei der üblichen intravenösen Darrichtung zu erreichen, indem im ersten Falle 500-, in den beiden anderen Fällen 100-fach größere Dosen anzuwenden sind. (Ar. Int. Pharmacodynamie Thérapie 37. 16—33. 1930. Messina, Ist. di Farmacol.) SCHNITZER.

Charles M. Gruber, *Die Wirkung von Adrenalin auf die Geschwindigkeit der Kontraktion und auf die peristaltischen und antiperistaltischen Bewegungen in isolierten Ureteren*. IV. (III. vgl. C. 1928. II. 1351.) Die Zahl der Kontraktionen des isolierten Ureters wird durch Adrenalin erheblich beschleunigt u. zwar unabhängig davon, ob das Segment nach der Niere oder nach der Blase entnommen ist. Die peristalt. u. antiperistalt. Wellen werden durch Adrenalin gleichermaßen beschleunigt. (Journ. Pharmacol. exp.

Therapeutics 39. 449—56. Aug. 1930. St. Louis, Departm. of Pharmacol, Washington Univ. School of Med.) WADEHN.

G. Marinesco, G.-I. Parhon und A. Kreindler, *Die Wirkung von Injektion des Parathormon Collip auf die Chronaxie, die plethysmographische Kurve und auf den Kalkgehalt des Blutes beim Menschen*. Die Chronaxie war nach Injektion von Parathormon (20—40 Einheiten alle 6 Stdn. 3 Tage lang) im allgemeinen erhöht. Es stellte sich ein Zustand ein, der gewisse Ähnlichkeit mit der Myasthenie besitzt. (Compt. rend. Soc. Biol. 103. 1040—42. 1930.) WADEHN.

Vincenzo Bisceglie, *Über die Kontraktionsfähigkeit des isolierten Embryonalherzen unter normalen Bedingungen und unter dem Einflusse gewisser Hormone*. Bei Hühnerembryonen beobachtet man schon im Alter von 2—3 Tagen eine Kontraktionsfrequenz des Herzmuskels von 82 per 1 Minute, nach 6—7 Tagen beträgt sie 156. Im isolierten Herzmuskelpräparat bleibt die Kontraktionsfähigkeit in geeigneter Kulturlsg. bis zu 20 Stdn. erhalten. Zugabe von Insulin bewirkt nach kurzer Stimulierung baldige Abnahme, wss. Schilddrüsenextrakte Zunahme, Drüsenfl. Abnahme u. Intensitätsverringern. (Arch. Scienze biol. 13. 53—72. 1929. Modena.) GRIMME.

Ugo Cazzani, *Herstellung und Sterilisation von Insulininjektionslösungen*. Insulinlsgg. mit pH ca. 4 vertragen Erhitzung bis zum Sieden auf die Dauer bis 5 Min. Sie lassen sich nicht durch BERKEFELD- u. SEITZ-E.K.-Filter filtrieren. 1/2-std. Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen wirkt stark abschwächend. (Biochimica Terapia sperim. 16. 563—68. 1929. Mailand.) GRIMME.

O. Da Rin, *Über insulinfreie Pankreasextrakte*. Insulinfreie Pankreasextrakte sind ohne Wrkg. auf arterielle Hypertension. Sie sind wirksam gegen Trophismen des Herzsystems. (Rassegna Clin., Terap. Scienze aff. 29. 70—79. 1930. Genua.) GRIMME.

Renato de Tullio, *Diastase und Ersatz der Kohlenhydrate. (Einwirkung des Insulins auf die Amylasen des Blutes und des Harns bei normalen Individuen, Diabetikern und Leberleidenden.)* Bei Diabetikern beobachtet man eine gesteigerte diastat. Kraft des Blutes; bei ihnen u. Leberleidenden bewirkt Insulin eine Verminderung der Harn-diastasen. Ein Zusammenhang zwischen Pankreassekretion u. Blutdiastase scheint nicht zu bestehen. (Folia Medica 1928. No. 24. 14 Seiten Bari. Sep.) GRIMME.

Giovanni Margreth, *Über das Verhalten von Milchsäure im Liquor unter gesunden und kranken Verhältnissen*. Sammelbericht. In einer Tabelle wird der Geh. an Milchsäure, Glucose u. Albumin im Blut u. Liquor unter gesunden u. kranken Verhältnissen angegeben. (Fol. clin. Chimica et Microscopica 3. 9 Seiten. Modena. Sep.) GRIMME.

S. Gelfan und J. P. Quigley, *Die Leitfähigkeit von Blut während der Koagulation*. Die Leitfähigkeit des Gesamtblutes u. des Blutplasmas wird durch den Koagulationsprozeß nicht beeinflusst u. ist von den während dieser Zeit auftretenden Viscositätsänderungen unabhängig. Die Zunahme des Widerstandes des Gesamtblutes nach der Koagulation ist wohl der Ggw. der Blutkörperchen zuzuschreiben, da die Leitfähigkeit des Plasmas vor u. nach der Koagulation prakt. gleich ist. Die Leitfähigkeitsunters. deuten darauf hin, daß das Fibringel anderen reversibeln Gelen gleicht, (wie Gelatine, Seife, Agar, Kieselsäure) u. liefern eine weitere Stütze für die Annahme einer Micellarstruktur des koagulierten Blutes. (Amer. Journ. Physiol. 94. 531—34. 1/9. 1930. Chicago, Univ.) WRESCHNER.

Robert Evelyn Havard und Phyllis Tookey Kerridge, *Sofortige Reaktionsänderung im entnommenen Blut*. In frisch entnommenem Blut werden bei 38° mit der Glaslektrode pH-Messungen vorgenommen. Die erste Messung kann bereits 2 Minuten nach Entnahme vorgenommen werden. 5 Minuten später kommt es zu einer plötzlich einsetzenden Reaktionsänderung, diese wird durch Erniedrigung der Temp. verhindert. Bei Zimmertemp. tritt diese pH-Änderung erst nach mehreren Stunden ein. Zusatz von NaF, Oxalat, KCN, Thymol verhindern die pH-Änderung nicht. (Biochemical Journ. 23. 600—07. 1929. London. Univ. College Dep. of Physiol. and Biochem.) MEIER.

A. Daumas und G. Pagès, *Über Schwankungen im Harnstoff- und Chlorgehalt des Blutes im Verlauf des Aderlasses*. Im Gegensatz zu anderen Autoren waren Schwankungen im Harnstoff- u. Cl-Geh. des Blutes im Verlauf des Aderlasses (300—500 ccm Blut) nicht nachzuweisen. (Compt. rend. Soc. Biol. 103. 1030—31. 1930.) WADEHN.

A. Daumas und G. Pagès, *Über die Schwankungen im Harnstoff- und Chlorgehalt des Blutes im Lauf des Tages*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Harnstoff- u. Chlorgeh. des Blutes bleibt recht konstant, solange keine Nahrungsaufnahme stattfindet. Beide steigen nach Mahlzeiten wesentlich an. (Compt. rend. Soc. Biol. 103. 1031—34. 1930.) WAD.

Pietro Berri und M. Weinberger *Experimentelle Ergebnisse über die Wirkung des „Histamins“ auf das hämatologische Bild.* Der Ausfall der Verss. deutet darauf hin, daß Histamingaben das Blutbild beeinflussen. Die Kleinheit der Ausschläge, welche meistens noch in der Fehlergrenze liegen, läßt jedoch bisher Gesetzmäßigkeiten noch nicht folgern. (Giorn. clinica Medica 9. 18 Seiten. 1928. Genua. Sep.) GRIMME.

Piero Capra, *Die lipämische Kurve nach oraler Darreichung von Cholesterin bei Gesunden und Leberleidenden, bei Schilddrüsenkranken und nach Ergotamin.* An Gesunden beobachtet man keine Konstanz der lipäm. Kurve, nur Cholesterinester erzeugen einen geringen Abfall im Anfang. Bei leberleidenden Kranken liegen die Verhältnisse eindeutiger: gewisse merkliche u. langandauernde Erhöhung durch Cholesterin, frei u. verestert, Erniedrigung durch Phosphatide. Bei Basedowkranken liegen die Verhältnisse direkt umgekehrt. Ergotamin wirkt phosphatiderniedrigend u. cholesterinerhöhend. (Arch. Patologia e clinica Medica 7. 26 Seiten. 1928. Genua. Sep.) GRIMME.

Ferdinand Hoff und Friedrich May, *Zur Frage der Hämophilie und des Blutfluors.* Die Fluorunters. nach STEIGER ist in der von Vff. modifizierten Form geeignet, F-Mengen im Blut zwischen 0,5—2,5 mg-% bei einer Fehlerquelle von ± 2 in der 1. Dezimale zu bestimmen. Der F-Geh. im Blut der Hämophiliekranken unterschied sich nicht in meßbarer Weise von n. Blut. (Ztschr. klin. Med. 112. 558—67. 1930. Erlangen, Univ.) FRANK.

K. Heymann, *Leber und Schweinemagen als Heilmittel der perniziösen Anämie.* Vf. bespricht kurz die Entdeckung von WHIPPLE, daß künstliche anäm. gemachte Hunde durch Leberdiät gesunden u. die Entw. dieser zur Behandlung von Perniziösa-Kranken durch Leberdiät u. Präparate aus Leber. Weiter führten die Verss. von CASTLE über Heilung von Perniziösa-Kranken durch Ernährung mit Mageninhalt Gesunder, heute durch Zugabe von gepulvertem Schweinemagen („Mucotrat“ der Nordmark-Werke in Hamburg) zur gewöhnlichen Kost verbessert, zu der Erkenntnis, daß perniziöse Anämie durch Fehlen eines Nährstoffes, des antianäm. Prinzips, verursacht ist, der bei Gesunden durch die Verdauungstätigkeit entstehend in Leber u. Magen auch von Tieren vorgebildet enthalten ist. (Volksernährung 5. 309—10. 20/10. 1930.) GROSZFELD.

Giuseppe Solarino, *Über die hemmende Wirkung der Polysaccharide (Stärke, Inulin) auf die Hyperglykämie durch Glucose.* (Arch. Scienze biol. 13. 31—38. 1929. Messina. — C. 1928. II. 2375.) GRIMME.

P. Lecomte du Noüy, *Über die kritische Temperatur des Serums. Depolarisationsfaktor und Hydratation der Serummoleküle.* (Vgl. C. 1930. I. 3805.) Oberhalb 57° nimmt der Depolarisationsfaktor erst langsam, dann rasch zu u. kann für reines, 10 Minuten auf 68° erhitztes Serum den Wert 0,50 erreichen. Zunahme kontinuierlich; kein Sprung, wenn das Sol in ein Gel übergeht. Nach Erreichung des Gelzustandes regelmäßiges Fortschreiten der Zunahme. Wird das Serum mit Sodalg. verd. (0,9% NaCl), so kann der Depolarisationsfaktor nach 10 Minuten Erhitzen auf 76° bis auf 0,810 steigen. Das beobachtete Verh. der Serumproteine bzgl. Viscosität, polarisiertem u. gestreutem Licht wird hauptsächlich durch die Hydratation beherrscht, derart, daß, wenn die W.-Moll. eine bestimmte kinet. Energie erreicht haben (Schwellenwert), sie in die Molekularstruktur des Proteins eindringen können u. dabei die relative Lage der Gruppen verändern. Oberhalb des Schwellenwertes ist die Zahl der eindringenden Moll. ihrer Energie, d. h. der Temp. direkt proportional. (Science 72. 224—25. 29/8. 1930. Paris, Inst. PASTEUR.) KRÜGER.

Friedrich Breil und Felix Hauowitz, *Chemische Untersuchung des Präzipitates aus Hämoglobin und Antihämoglobins serum und Bemerkungen über die Natur der Antikörper.* Das Präzipitat aus Hämoglobin u. Antihämoglobins serum von Kaninchen enthält 2—8% Lipide, 5—10% Salze u. als Hauptbestandteil einen organ. Rest, der wie typ. Eiweiß 50,7% C, 1,4% H u. 17,7% N enthält. Dieses Protein besteht aus 6—24% Hämoglobin u. 66—84% eines dem Globulin des Immunsersums gleichen Körpers, mit einem diesem Globulin ähnlichen Tyrosin-, Cystin- u. Arginingeh. Der Geh. des Präzipitates an Antigen (Hämoglobin) ist abhängig von den Fällungsbedingungen; bei geringen Hämoglobinkonz. (1:1000—1:200000) liegt er bei 6—11% Hb, bei höheren Konz. des Ansatzes steigt er auf 24% des lipoidfreien Präzipitates. Die Lipide des Präzipitates gleichen jenen, die bei Halbsättigung des Serums mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit den Globulinen ausfallen; sie enthalten weder Cholesterin, noch auch Phosphatide oder Cerebroside in analyt. nachweisbaren Mengen. Bei Hydrolyse liefern sie Fettsäuren. Die wechselnde Ausbeute an diesen Lipoiden läßt ver-

muten, daß es sich nur um Begleitstoffe der ausfallenden Globuline handelt, die für die Präzipitation ohne besondere Bedeutung sind. Auf Grund der analyt. Feststellungen wird geschlossen, daß der Antikörper ein den n. Serumglobulinen sehr nahestehender Eiweißkörper sei, der sich wie die n. Serumglobuline aus den unspezif. Aminosäuren unter dem störenden Einfluß der Antigene in den Zellen des Reticuloendothels aufbaut. Die Antigene wirken, indem sie durch schwache Restvalenzen zu den Globulinen zusammentretenden Aminosäuren in ihrer Lage spezif. beeinflussen. Unter Restvalenzen werden dabei jene schwachen Kräfte verstanden, die an Phasengrenzen, z. B. an der Grenze W.-Öl, eine Orientierung der Moll. verursachen. Nimmt man mit SVEDBERG das Mol.-Gew. des Globulins zu 103000 u. dasjenige des Hämoglobins zu 68000 an, so kommen im Präzipitat nach den oben angegebenen analyt. Feststellungen auf 1 Mol. Hämoglobin 2—9 Moll. Globulin. Die für die Präzipitinbildung aus Antikörper (A) u. spezif. Antigen (S) vielfach angenommene Gleichung $m A + n S = A_m S_n$ läßt sich für die Flockung des Hämoglobins durch homologes Serum nicht bestätigen, da bei Zugabe einer verd. Hämoglobinlg. zu Antiserum ein Teil des Hämoglobins neben freiem Antikörper unausgefällt in Lsg. bleibt, trotzdem das Präzipitat prakt. unl. u. in physiol. NaCl-Lsg. nicht dissoziierbar ist. Die Präzipitin-Rk. ist nicht eine Fällungsrk. zwischen 2 l. Substanzen, sondern eine Rk. zwischen Antigen u. l. Salzverb. des unl. Antikörpers. Es ist möglich, daß durch das Antigen die Salze von der Oberfläche des Antikörpers verdrängt werden u. daß dieser Vorgang eine der Ursachen der Präzipitation ist. Auch die Albumine des Serums können präzipitationshemmend wirken. (Ztschr. physiol. Chem. 192. 45—57. 9/10. 1930. Prag, Dtsch. Univ.) GU.

H. Vincent, *Über die kryptotoxischen Eigenschaften der Natriumsalze der gesättigten Säuren der acyclischen Reihe.* (Vgl. C. 1928. II. 262.) Es wurde die kryptotox. Kraft der Na-Salze der Fettsäuren $C_n H_{2n} O_2$ u. ihre Beziehung zur Oberflächenspannung usw. untersucht. Die Salze wurden mit Tetanus- u. Diphtherietoxin 4 Stdn. bei 38° geschüttelt u. hierauf ihre Toxizität durch Meerschweincheninjektion bestimmt. Die Säuren C_1 , C_2 u. C_3 zeigen keine antitox. Eigg. Die kryptotox. Wrkg. beginnt beim *Butyrat* (100 L. D. Tetanustoxin werden durch $\frac{1}{10}$ Vol. der gesätt. Na-Butyratlg. unwirksam gemacht). *Na-Valerianat* hat nur schwache Wrkg., *Capronat* ist dagegen sehr akt. C_9 ist aktiver als C_7 , aber weniger akt. als C_6 . C_{10} nähert sich der C_6 -Säure. Die C_{11} -Säure ist äußerst akt.; $\frac{1}{200}$ Vol. der gesätt. Na-Salzlsg. vernichtet 500 tödliche Dosen Tetanustoxin. Die Na-Salze der Säuren C_{12} , C_{15} u. C_{18} hatten nur ganz schwache antitox. Eigg., u. nur das *Palmitat* zeigte eine höhere Aktivität: 2—4 Millionstel mg neutralisieren 1 L. D. Tetanustoxin. Eine Beziehung zwischen der Struktur der fettsauren Salze u. ihrer Oberflächenspannung besteht nicht, ebensowenig konnte ein Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung u. dem kryptotox. Vermögen der fettsauren Salze festgestellt werden. Indessen zeigt Na-Palmitat bei größter Aktivität kleinste Capillarakktivität. (Compt. rend. Acad. Sciences 191. 463—65. 22/9. 1930.)

SCHÖNFELD.

G. Quagliariello und E. Tria, *Über die Gegenwart von Glucose in normalem Harn.* Das aus n. Harn isolierte Phenylsazon unterscheidet sich weder u. Mkr. durch seine Form noch durch den F. von Phenylglucosazon. (Boll. Soc. Italiana Biologia sperimentale 3. 311—13. 1928. Neapel. Sep.)

GRIMME.

R. Ascoli, *Kolloide und Krystalloide des Harns als Lösungsfaktoren für Harnsäure.* (Boll. Soc. Italiana Biologia sperimentale 3. 547—49. Sep. — C. 1929. I. 1031.) GR.

Frank Dickens und František Šimer, *Beobachtungen über Gewebsglykolyse: Die Wirkung von Fluorid und einigen anderen Substanzen.* Untersucht wurde die Wrkg. von Fluorid, Oxalat, Cyanid, Thiocyanat, Jodid, Nitrat, Bromid, Tartrat, Citrat, Phosphat u. Pyrophosphat auf die Gewebsglykolyse. Von diesen Salzen hemmten bei den untersuchten Geweben (Hoden, Gehirn u. Jensensarkom von Ratten) nur Fluorid u. Oxalat die anaerobe Glykolyse sehr stark. Beim Fluorid wurde die Beziehung zwischen Konz. u. Hemmungsgrad bei den 3 oben genannten Geweben studiert, dabei zeigte sich, daß die Wrkg. einer einfachen Beziehung gehorcht, die sich vom Massenwirkungsgesetz ableiten läßt: $i = [F]^n/k + [F]^n$ ($[F]$ = Konz. an Fluorid in der RINGERSchen Lsg., k = Konstante). Während die gefundenen u. berechneten Werte bei Annahme von $n \sim 1$ (monomolekulare Rk.) bei Gehirn u. Sarkom gut übereinstimmten, war es für das Hodengewebe nötig, $n \sim 2$ zu setzen. Dieser Unterschied scheint von der Ordnung der Rk. u. von der Affinität des Fluorids zum glykolyt. Enzym abzuhängen. Die Hemmung der Glykolyse durch Fluorid wird durch Bldg. einer inakt. Verb.: Glykolyt. Enzym-NaF erklärt, deren Rk. nach den gewöhnlichen

chem. Gleichgewichtsgesetzen verläuft. Für die 3 oben genannten Gewebe wird folgende Affinitätskonstante k (Annäherungswert) von NaF zum Enzym berechnet: Sarkom 1000, Gehirn 600 u. Hoden 170. Ferner wird der Einfluß der Temp. auf dieses Gleichgewicht untersucht. Der Hemmungsgrad fällt mit zunehmender Temp., so daß die Verb.: Enzym-NaF exotherm. ist. Außerdem wurde der Einfluß des Fluorides auf die Glykolyse bei der Retina u. Niere von Ratten u. bei zwei menschlichen Carcinomen (Brust u. Magen) studiert. Auch hier hemmte Fluorid stark, allerdings war die Wrkg. bei der Retina stärker als bei der Niere. Bei der Retina ist der Anfangswert der anaeroben Glykolyse höher als bei der Niere. Die gleiche Reihenfolge für die Stärke der Hemmung mit der Höhe des Anfangswertes der anaeroben Glykolyse fand sich auch bei Carcinomen. Oxalat hemmte schwächer als Fluorid, während Cyanid überhaupt nur in sehr hohen Dosen hemmend wirkte. Während Glucosezusatz die hemmende Fluoridwrkg. nicht beeinflusste, vermochte Fluorid die Umwandlung von Dioxyceton in Milchsäure nicht zu hemmen. Weder Fluorid noch Oxalat beeinflussten in den untersuchten Konz. die Wechselsatung. Die aerobe Glykolyse wurde durch Fluorid nur beim Jensen-Rattensarkom, aber nicht beim Hodengewebe von Ratten gehemmt. (Biochemical Journ. 23. 936—58. 1929. London, Courtauld Inst. of Biochem., the Middlesex Hospital.) MAHN.

A. Bickel. *Citronensaft und Weinessig, ihre physiologische Wirkung und diätische Bedeutung.* Weinessig regt die Magensaftsekretion stärker an als Citronensaft, steigert die Oxydationsvorgänge im Körper leichter als letzterer u. zeigt eine ganz gering verlängerte Austreibungszeit des Magens. (Arch. Verdauungskrankheiten 46. 180—92. 1929. Berlin. Sep.) GRIMME.

Georg Barkan und Wilhelm Leistner, *Über das Jod in Blut und Drüsensekreten nach Jodeiweißfütterung.* Ausführliche Wiedergabe der früher (vgl. C. 1929. I. 2075) kurz beschriebenen Ergebnisse. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 144. 83—104. 1929.) SCHÖNFELD.

Walter Arnoldi, *Die Bedeutung der Kost für eine verschiedene Wirkung des Eisens auf den Stoffhaushalt.* Bericht über Verss. mit Mäusen u. Ratten. Nach dem Ausfall bewirkt Fe bei eiweiß- u. fettreicher Kost bessere Gewichtszunahme, Verminderung des Eiweißumsatzes, vollständige u. Verbrennung der Nahrungsstoffe, geringere Harnvermehrung gegenüber kohlenhydratreicher Kost, manchmal sogar absol. Verminderung; bei kohlenhydratreicher Kost Gewichtsabnahme, Erhöhung des Eiweißumsatzes, unvollständige Verbrennung der Nahrungsstoffe, Harnvermehrung. (Folia Haematologica 38. 339—54. 1929. Berlin. Sep.) GRIMME.

Carlo Ghizzetti, *Über den Einfluß der Cholesterinernährung bei Vögeln.* Beifütterung von Cholesterin in rohem Leinöl hat bei Tauben Schädigungen von Art der Cholesterinsteatose zur Folge. Die gleichen Erscheinungen beobachtet man auch bei Beifütterung von Eigelb u. Lanolin an Tauben u. Hühnern. (Pathologica 1928. 5 Seiten. Genua. Sep.) GRIMME.

Charles E. Bills, Edna M. Honeywell und Warren M. Cox jr., *Antirachitische Substanzen. IX. Quantitative biophysikalische Untersuchungen über die Aktivierung von Ergosterin.* (VIII. vgl. C. 1929. I. 2653.) Es wurden spektroskop. u. parallel dazu viol. Unterss. an alkoh. Lsgg. von bestrahltem, äußerst reinem Ergosterin ausgeführt. Das photochem. Rk.-Prod., das ein Absorptionsmaximum bei 248 μ zeigte, ist nicht Vitamin D, denn das Auftreten dieser Bande fällt nicht mit der Zunahme, sondern mit der Zerstörung der antirachit. Aktivität zusammen. Oxydation spielt bei der Bldg. von Vitamin D keine Rolle, wohl bei der Zerstörung der Substanz, mit der Absorptionsbande 248 μ ; diese Substanz hat eine molare Konfiguration, die der des Isoergosterins entspricht. (Journ. biol. Chemistry 80. 557—63. Evansville, Indiana.) SCHÖNFELD.

Otto Rosenheim und Thomas Arthur Webster, *Eine Bemerkung über das Absorptionsspektrum von Vitamin A.* Dehydroergosterin zeigt spektroskop. Messungen nach einer photograph. Methode zufolge genau in demselben Gebiet, wie für Vitamin A behauptet wird, eine intensive Absorption. Das freie Sterin ist aber, ebenso wie sein Acetat, frei von wachstumsfördernden Eigg. Durch Einw. von weißem Licht auf Dehydroergosterin in Ggw. von Eosin hergestelltes Peroxyd war gleichfalls inaktiv. Beide Substanzen geben auch keine Blaufärbung mit AsCl₃ oder SbCl₅. Selektive Ultravioletabsorption bei 320—328 μ kann daher an sich noch nicht als Kriterium für Vitamin A angesehen werden. (Biochemical Journ. 23. 633. 1929. Hampstead, National Inst. for Medical Res.) KRÜGER.

Beth v. Euler, Hans v. Euler und Harry Hellström, *A-Vitaminwirkungen der Lipochrome*. Die Lipochrome, wie *Carotin* u. *Lycopin* (C₄₀H₅₆) üben 2 Rkk. aus, die man als typ. A-Vitaminwrkgg. ansieht: 1. eine biolog., u. zwar die Zuwachswrkg. an Tieren, welche trotz Zugabe von Vitamin B, C u. D zum Wachstumstillstand gekommen sind; 2. eine chem., colorimetr. meßbare, u. zwar die auf Zusatz von SbCl₃ in Chlf. auftretende Blaufärbung. Die Versuchsmethode bestand in 3 Arten von Messungen: 1. Best. der physiolog. A-Vitaminwrkg. durch Feststellung der Wachstumskurven an jungen Ratten; 2. colorimetr. Charakterisierung der durch SbCl₃ auftretenden Farbe; 3. spektrometr. u. spektrophotometr. Messungen an den Lipochromen u. an den aus ihnen entstehenden farbigen Prodd. Der Vergleich der Absorptionsspektra der blauen Lsgg. von *Carotin* + SbCl₃ mit der von *Fischlebertran* u. SbCl₃ hat gezeigt, daß das Maximum der mit *Tran* erhaltenen Kurve im Vergleich zur *Carotinkurve* gegen Rot verschoben ist. Aber auch durch Zusatz eines inaktiven Fettes (Erdnußöl) zum *Carotin* findet eine solche Verschiebung des Spektrums statt. Die *SbCl₃-Rk. des Trans* scheint nicht vom *Carotin* selbst, sondern von einem mit *Carotin* verwandten Stoff herzurühren. Der *gelbe Farbstoff der Butter* erweist sich nach spektroskop. Messungen im wesentlichen als *Carotin*. Der *Carotingeh.* von *Knochenmark* ist geringer als der einer mittelguten *Butter*. *Hefefett* gibt keine Blaufärbung mit SbCl₃. Der *Ä-Extrakt von Ochsenblutserum* gibt starke SbCl₃-Rk. (0,14 g *Lipoide* aus *Blutserum*, in 2,5 ccm Chlf., geben 7,0 Lovibondeinheiten in Blau, woraus sich ein Wert von 0,35% *Carotin* aus *Serumlipoiden* errechnet). Andere Messungen ergaben 4,7 mg *Carotin*/l *Blutserum*. Die A-Vitaminwrkg. des Serums steht mit dem *Carotingeh.* in engstem Zusammenhang; gerade im *Blut* scheint das A-Vitamin durch seine Oxydo-Reduktionswrkg. eine wesentliche Rolle zu spielen. — In eine Lsg. von *Carotin* in Chlf. wurde O₂ eingeleitet; bei 18° war nach 80 Minuten der *Carotingeh.* unverändert. Dagegen war bei 100° *Carotin* in PAc.-Fettlsg. nach 20 Minuten zur Hälfte verschwunden. Die Chlf.-Lsg. gab nach kurzer Bestrahlung mit der Hg-Quarzlampe keine Blaufärbung mit SbCl₃. In reiner Bzn.-Lsg. erwies sich das *Carotin* den ultravioletten Strahlen gegenüber auffallend beständig. (Biochem. Ztschr. 203. 370—84. Stockholm, Univ. Biochem. Inst.)

SCHÖNFELD.

Howard H. Beard, Elizabeth Pomerene und Reginald A. Shipley, *Wirkung von Hydrochinon bei Vitamin-A-Mangel*. Eine günstige Wrkg. von Hydrochinon bei Vitamin-A-Mangel konnte an Ratten u. Mäusen nicht festgestellt werden. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 328—29. 1929.)

SCHÖNFELD.

A. L. Bacharach und H. Jephcott, *Vitamin D und Fäcesreaktion*. Die Vitamin-D-Probe, beruhend auf der Best. der Fäkal-pH von Ratten (vgl. C. 1928. I. 2974) bewährte sich sehr gut bei strenger Einhaltung der von den Vf. angegebenen Prüfmethode. (Journ. biol. Chemistry 82. 751—58. 1929. London.)

SCHÖNFELD.

Josef Warkany und Alfred Wasitzky, *Untersuchungen über den Kalkgehalt des Blutserums bei D-Hypervitaminose*. Bericht über Verss. mit *Vigantol* (bestrahltes Ergosterin). Es wurde beobachtet: Erhöhung der phosphatämischen Kurve innerhalb 24—28 Stdn. ohne gleichzeitige Erhöhung des Nüchternkalkwertes u. Veränderung des absol. Kalkwertes. (Ztschr. Kinderheilkunde 48. 442—46. 1929. Wien. Sep.) Gr.

Filippo Dulzetto, *Über Veränderungen der Zwischenraumzellen des Taubenovariums bei Avitaminose und Hunger*. Bei experimenteller Taubenberiberi beobachtet man Veränderung der Lipoide, welche aus der Granularform in Tropfenform übergehen u. sich nicht mehr mit Sudan III anfärben lassen. Der Kern färbt sich nicht mehr mit Hämatoxylin, Hunger erzeugt Erscheinungen, welche sich durch vergrößerte Lipoidgranularen u. unveränderte Kerneigenschaften kennzeichnen. (Arch. Scienze Biologiche 9. 405—17. 1927. Catania. Sep.)

GRIMME.

Pietro Molinari-Tosatti, *Magensaftsekretion durch Histamin und Sekretion durch Speisen*. Histamin erzeugt beim Hunde mit künstlich verkleinertem Magen eine bedeutend stärkere Magensaftsekretion als n. Nahrung. (Arch. Scienze Biol. 13. 97—108 1929. Mailand.)

GRIMME.

M. Tennenbaum, *Über die Einwirkung von Homatropinmethylnitrat auf die Magensaftsekretion*. Die Wirksamkeit des Homatropinmethylnitrats auf die Magensaftsekretion ist eine zehnmal schwächere als diejenige des Atropins. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 153. 325—30. Sept. 1930. Berlin, Exper.-biolog. Abt. Patholog. Inst. Univ.)

WADEHN.

G. Bohstedt, *Ernährungsfragen in Beziehung auf die Grünfütterung*. Bericht über Fütterungsfragen mit besonderer Berücksichtigung des Futterwertes, des Geh.

an Nährsalzen u. Vitaminen in Weidepflanzen u. Heu. (Scient. Agriculture 11. 65—73. Okt. 1930. Wisconsin.) GRIMME.

G. Bohstedt, *Das Mineralfutterproblem bei Milchkühen und Schweinen*. Sammelbericht über den Wert von NaCl, CaO, P, J, Fe, Cu u. Vitamin A u. D in den Futtermitteln, Verbreitung der durch ihr Fehlen bedingten Krankheiten u. Gegenmittel gegen letztere. (Scient. Agriculture 11. 74—77. Okt. 1930. Wisconsin.) GRIMME.

Otto Warburg, Fritz Kubowitz und Walter Christian, *Kohlenhydratverbrennung durch Methämoglobin*. (Über den Mechanismus einer Methylenblaukatalyse.) Die katalyt. Wrkg. des Methylenblau, wie sie von BARRON u. HARROP (C. 1929. I. 2790) beschrieben wurde, hier als „Methylenblauatmung“ (zum Unterschied von der O₂-Atmung) bezeichnet, verschwindet nach Hämolyse der Blutzellen. Der respirator. Quotient (CO₂/O₂) ist in dem System Kaninchenerythrocyten in neutraler NaCl-PO₄-Lsg. u. 0,5% Glucose-, 0,005% Methylenblaukonz. (Temp. 38°) > 1. Als Prod. der somit zu erwartenden unvollkommenen Verbrennung wurde Brenztraubensäure gefunden. — In einer Oxyhämoglobinlsg. entsteht auf Methylenblauzusatz Methämoglobin; Methylenblau oxydiert 2-wertiges Blutfarbstoffeisen in 3-wertiges Fe u. geht selbst in Methylenweiß über, das durch den entstehenden O₂ reoxydiert wird. Gleiches wird in Blutzellen festgestellt, in denen also bei Methylenblauzugabe Hämineisen, der Katalysator der n. Atmung entsteht. Die Vermutung, daß bei der Methylenblauatmung die Zuckeroxydation eine Oxydation durch Hämineisen (Fe des Methämoglobins) sein könne, bestätigt sich durch folgenden Vers.: Bei Einw. von 25 ccm 0,05% Amylnitrit auf 8 ccm Kaninchenerythrocytensuspension entsteht Methämoglobin. Nach Entfernung des Amylnitrits u. Zusatz von Glucose wird diese oxydiert u. Methämoglobin spektroskop. oder manometr. verfolgb. reduziert. Es entsteht wie bei der Methylenblauatmung CO₂ u. Brenztraubensäure. CO hemmt die Methylenblauatmung. Für die Hemmung ist der Quotient CO-Konz./Methylenblaukonz. maßgebend. (Biochem. Ztschr. 221. 494—97. 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biologie.) OPP.

D. W. Auchinachie, J. J. R. Macleod und H. E. Magee, *Versuche über Diffusion am überlebenden isolierten Darm*. L. Substanzen (Zucker, KJ, Dioxyaceton, Säuren) diffundieren durch den abgetöteten Darm schneller als durch den lebenden. Der Unterschied ist physikal. bedingt, die Art der Abtötung (Hitze, NaF, KCN, Austrocknung) ist ohne Belang. Der lebende Darm zeigt selektive Absorption: Xylose diffundiert durch die getötete Zellmembran schneller als Glucose, beim lebenden Darm ist bei Körpertemp. das Umgekehrte der Fall, hingegen diffundiert bei niedriger Temp. die Xylose schneller als Glucose. Das Optimum der Diffusionsgeschwindigkeit liegt beim lebenden Darm für Glucose bei einer Konz. von $\frac{3}{4}$ molar, eine derartige optimale Konz. findet sich bei Xylose überhaupt nicht u. beim toten Darm auch nicht für Glucose. (Journ. Physiol. 69. 185—209. 1930. Aberdeen, Physiol. Labor., Rowett Inst.) WAD.

D. Zuwerkalow und I. Goldenberg, *Cholesterin und P-Lipoid bei experimenteller Tollwut*. (Biochem. Ztschr. 226. 278—85. 10/10. 1930. Charkow, I. ukrain. Sanitätsbakteriolog. Inst.) SIMON.

Irvine H. Page und Erich Schmidt, *Schicksal des Cholins im Organismus*. Der durchschnittliche Cholingeh. von Kaninchen- u. Menschenserum wurde zu 2—3 mg pro Liter gefunden. Zu frischem Serum zugesetztes Cholin wird verändert, so daß es sich nach Überführung in Acetylcholin mit der biolog. Methode nur zum Teil nachweisen läßt. Nach vorherigem Erhitzen auf 56° bleibt sämtliches zugesetztes Cholin nachweisbar. In Leberpreßsaft u. Extrakten aus Leberpulver konnten nur etwa 25% des zugesetzten Cholins wieder aufgefunden werden. Dieser Cholinschwund beruht jedoch nicht auf einem fermentativen Prozeß. (Ztschr. physiol. Chem. 191. 262—72. 29/9. 1930. München, Dtsche. Forschungsanst. f. Psych., Kaiser-W.-Inst.) GUGG.

M. Comel, *Die Reduktion von m-Dinitrobenzol als Nebenreaktion des Gasstoffwechsels der Gewebe, untersucht an der pH-Funktion unter verschiedenen Versuchsbedingungen*. Die Red. von m-Dinitrobenzol zu m-Nitrophenylhydroxylamin durch Froschmuskelbrei ist eine Funktion von pH. Bei 30° verläuft die Red. langsamer parallel der Verringerung von pH analog dem Verlauf des Gasstoffwechsels bei pH-Veränderungen. Bei 40° beobachtet man Vergrößerung der Red., Verkleinerung des Gasstoffwechsels. (Arch. Scienza biol. 13. 158—84. 1929. Mailand.) GRIMME.

Filippo Uselli, *Beitrag zur Kenntnis des Kohlenhydratstoffwechsels des Muskelgewebes*. I. Lactacidogen, Milchsäure, Glykogen, Gesamtkohlenhydrate und Trockenrückstände im jungfräulichen, schwangeren und im geborenen habenden Uterus von „Cavia cobaya“. Die Verss. ergaben eine merkliche Erhöhung des Lactacidogengehaltes der

Uterusmuskeln während der Schwangerschaft u. plötzliche Verringerung nach der Geburt. Stattdessen steigt nach der Geburt der Geh. an Milchsäure. Der gravide Uterus zeigt Erhöhung der Kohlenhydrate, vor allem des Glykogens. (Arch. Fisiologia 26. 14 Seiten. 1928. Mailand. Sep.) GRIMME.

Walter Dulière, *Der Zustand des Kreatins in den willkürlichen Muskeln der Amphibien*. Das Verhältnis von freiem Kreatin zu freiem Orthophosphat im ruhenden Muskel ist in vielen Fällen prakt. eins. Das Verhältnis erreicht aber auch häufig den Wert von zwei. Das Verhältnis des gebundenen Kreatins zum labilen Phosphat beträgt ungefähr eins. Gesamtkreatin u. gesamtes „direkt bestimmbares Phosphat“ (Orthophosphat u. labiles Phosphat) sind also in vielen Fällen im Muskel annähernd in äquimolekularen Mengen vorhanden. In ruhenden, völlig mit Sauerstoff gesättigten Muskeln betrug der freie Kreatingeh. nicht mehr als 50 mg pro 100 g frische Muskeln. Das Gesamtkreatin wurde nach FOLIN-JAFFÉ ermittelt, das freie Kreatin nach der etwas modifizierten Methode von WALPOLE, die Kreatinphosphorsäure u. das Orthophosphat nach der Methode von EGLETON. Außerdem wurde freies Kreatin, Kreatinphosphorsäure u. Orthophosphat, da die Genauigkeit der WALPOLESchen Methode nicht besonders gut war, in einer weiteren Versuchsreihe nach der Methode von EGLETON-EGLETON ermittelt. (Biochemical Journ. 23. 921—25. 1929. London, Dept. of Physiol. and Biochem. Univ. Coll.) MAHN.

E. Scannagatti, *Über die Tätigkeit der durch Zerschneiden der Bewegungsnerven starren Muskeln*. XVIII. *Wirkung des Guanidins auf die einfache und tetanische Kontraktionskurve*. (XVII. Mitt. vgl. C. 1929. I. 2204.) Guanidin löst beständig eine Muskelkontraktion bei der Kröte aus. Im entnervten Muskel zeigt sich zunächst eine Hypersensibilität, welche jedoch allmählich abklingt. Im tetanischen Muskel liegen die Verhältnisse nicht eindeutig, nach Entnervung verhält er sich bei Guanidingaben wie der n. Muskel. (Riv. Patologia sperimentale 3. 181—97. 1928. Neapel. Sep.) GR.

Manfredo Ascoli und Augusto Fioretti, *Über den Bildungsort des Bilirubins*. Nach Verss. am nephrektomierten Hund wird das im Plasma gel. Hämoglobin dem Blut in der Leber entzogen u. dort in *Bilirubin* umgewandelt. Auch nach Unterbindung der Pfortader u. der Leberarterie hat die Leber genügend Zusammenhang mit dem übrigen Organismus, um beträchtliche Mengen Bilirubin abzugeben. (Bull. Atti della reale Accademia Medica di Roma 54. 6 Seiten. Rom, Chirurg. Klinik d. Univ. Sep.) HERT.

M. Ascoli und G. B. Malago, *Über den Bildungsort des Bilirubins*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Menge *Bilirubin* in Oberschenkelarterie u. -vene, Milzarterie u. -vene, Pfortader u. Vena suprahepatica wurde spektrophotometr. u. colorimetr. verglichen. Die Verss. erstreckten sich auf n. Hunde u. auf Hunde, die nach Nephrektomie durch Einspritzen von Hämoglobin zu vermehrter Bldg. von Bilirubin angeregt waren. Die Werte zeigten starke individuelle Schwankungen, doch enthielten stets die Venen mehr Bilirubin als die Arterien. Beim n. Hund waren Milz- u. Oberschenkelvene, im anderen Falle die Vena suprahepatica am reichsten an Bilirubin. Sicher existieren auch außerhalb der Leber Bildungsstätten für Bilirubin, doch entsteht unter n. u. patholog. Bedingungen die Hauptmenge in der Leber. (Bull. Atti della reale Accademia medica di Roma 54. 6 Seiten. Rom, Chirurg. Klinik d. Univ. Sep.) HERTER.

Giulio Pupilli, *Über die Bildung von Harnsäure bei Vögeln und über einen als Osazon isolierten Zwischenreservestoff aus der Leber dieser Tiere*. Milchsäure u. Harnstoff bilden in Ggw. von Vogelleberextrakt unter aerobiot. Verhältnissen synthet. Harnsäure. Die Synthese ist bedingt durch ein Enzym. Aus der frischen Leber des Huhnes u. der Gans ließ sich eine kryst. Verb. isolieren, welche der Oxybrenztraubensäure bzw. der Formylglyoxylsäure ähnelt. Sie ist ein Oxydationsprod. der Milchsäure u. Zwischenglied bei der Synthese der Harnsäure. (Arch. Fisiologia 26. 27 Seiten. 1928. Parma. Sep.) GRIMME.

Etisio Mameli, *Über Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung*. Umfassender Sammelbericht. (Boll. chim. farmac. 68. 299—308. 351—54. 399—402. 450—53. 491—98. 587—90. 683—88. 861—66. 949—60.) GRIMME.

A. C. Krause, A. M. Yudkin, M. A. Stevens, W. W. Bunnell und D. T. Hughson, *Der Einfluß von Drogen auf den Übertritt von Arsen in das Kammerwasser*. Vff. studierten den Einfluß verschiedener in der Ophthalmologie gebräuchlicher Pharmaceutica (*Pilocarpin-HCl, Eserin-Salicylat, Arecolin-HBr, Atropin-Sulfat, Adrenalin-HCl, 2%/ig. NaCl-Lsg.*) auf die Einwanderung pharmazeut. Arsenverbb. (*Arsphenamin, Nearsphenamin, Tryparsamid, Ag-Arsphenamin, Sulfarsphenamin*) in die vordere Augenkammer. Die Arsenverbb. wurden intravenös verabreicht, die Pharmaceutica in

den Konjunktivalsack getropft. Pilocarpin steigert den Arsengeh. des Kammerwassers bei der Injektion von Arsphenamin, Neoarsphenamin, Ag-Arsphenamin, Sulfarsphenamin u. Tryparsamid. Eserin gibt bei der Injektion von Neoarsphenamin u. Sulfarsphenamin u. Arecolin bei der von Sulfarsphenamin eine ähnliche Wrkg. Bei einer etwas später wiederholten Paracentesis weist das Kammerwasser bei allen untersuchten Arsenverbb. fast den gleichen Arsengeh. auf. In die Spinalfl. dringt keine oder nur eine geringe Menge Arsen ein. Die Wrkg. der Miotica auf das Auge resultiert im allgemeinen in einem Proteinanstieg des Kammerwassers, der mit einem Anstieg des Arsengeh. verknüpft ist. Als Versuchstiere dienten junge Hunde. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 39. 153—63. Juni 1930. Depart. of Surgery, Yale Medic. School.)

MAHN.

G. E. Ghirardi, *Die Reizwirkung durch Veratrin und Nicotin im Schneidermuskel der Kröte*. Nicotin u. Veratrin wirken in kleinen Dosen reizend, in größeren Dosen lähmend auf den Schneidermuskel. Beide Rkk. sind in ihrer Ursache vollständig verschieden, erstere findet an den Fibrillen, letztere am Sarcoplasma statt. (Arch. Scienze biol. 13. 185—205. 1929. Neapel.)

GRIMME.

Baccio Zanella, *Über Stoffwechselländerung infolge Darreichung der Äthylester der Chaulmoografettsäuren. Experimentelle Untersuchungen*. Die Äthylester der Chaulmoografettsäuren wirken vermindert auf die Ausscheidung von N u. P_2O_5 . Die Harnsäureausscheidung bleibt unbeeinträchtigt. Das Körpergewicht wird schnell u. merkbar erhöht ohne W.-Retention. Mit Einstellung der Darreichung kehren N u. P_2O_5 schnell zu n. Verhältnissen zurück. (Minerva Medica 8. 9 Seiten. 1928. Mailand. Sep.)

GRIMME.

Mariano Messini, *Über die Molekularkonzentration der Organe nach intravenöser Hexamethylentetraminjektion*. Hexamethylentetramin erzeugt prakt. keine merkliche Erhöhung der Molekularkonz. der Organe. (Arch. Farmacol. sperim. 47. 136—42. 1929. Padua.)

GRIMME.

Theodore Koppanyi und Abraham Lieberson, *Untersuchungen über die Wirkungs-dauer von Drogen. I. Analgetica und Hypnotica*. Es wurde an Katzen die durchschnittliche Ausscheidungsmenge einiger analget. u. hypnot. Pharmaceutica mittels der Wirkungsdauer dieser Verbb. ermittelt. Zum Vergleich wurden für eine Periode von 24 Stdn. für die untersuchten Verbb. die folgenden Ausscheidungswerte berechnet: Für Antipyrin 115 bzw. 550% der oralen bzw. der intravenösen letalen Dosis, für Amidopyrin weniger als 120 bzw. 300%, für Barbit-Na ca. 5% u. für Amytal-Na etwa 40—50% der intravenösen letalen Dosis. Nach diesen Ergebnissen erscheint es zweckmäßiger, Verbb. der analget. u. hypnot. Gruppe nicht in Mischungen, sondern einzeln zu verabreichen. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 39. 177—85. 1930. New York City, Dep. Pharmak. Cornell Univ., Med. Coll.)

MAHN.

Theodore Koppanyi und Abraham Lieberson, *Untersuchungen über die Wirkungs-dauer von Drogen. II. Mydriatische Wirkungen von Epinephrin und Atropin*. (I. vgl. vorst. Ref.) An Katzen wurde die Wirkungs-dauer von Epinephrin u. Atropin mittels der Mydriasisdauer bei intravenöser, intraarterieller u. intraokularer Injektion studiert. Die mydriat. Wrkg. hält bei Epinephrin nach intravenöser Injektion mit 0,000 5 bis 0,002 5 mg 1 Sek. u. mit 2 mg pro kg Körpergewicht mehr als 3 Stdn., nach intraarterieller (A. carotis com.) mit 0,000 5—0,002 mg 10—45 Sek. u. mit 0,004 mg 80 Sek., nach intraokularer mit 0,001 mg 3 Min. u. mit 0,05 mg $2\frac{1}{2}$ Stdn. an. Bei Atropin hält die Wrkg. nach intravenöser Injektion mit 0,05 mg 4 Stdn. u. mit 0,5 mg 24 Stdn., nach intraokularer mit 0,000 05 mg 4 Stdn. u. mit 0,001 mg 50 Stdn. an. Nach intraarterieller Injektion von Epinephrin hält die Wrkg. auf dem rechten Auge kürzere Zeit an als auf dem linken. In entsprechender Anordnung läßt sich die intraarterielle Epinephrininjektion zur Best. der Kreislaufzeit verwenden. Paraldehydanästhesie sensibilisiert die Augen für Epinephrinmydriasis. Schließlich wird die intraokulare Injektion ins Katzenauge als eine empfindliche Methode zur Best. kleinster Atropinmengen vorgeschlagen. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 39. 187—99. 1930. New York City, Dep. Pharmak., Cornell Univ. Med. Coll.)

MAHN.

Carl J. Wiggers, *Die Absorption von Drogen von der rechten ventrikulären Höhlung*. KCl, $CaCl_2$, Epinephrin, g-Strophanthin, Äther, Chloroform, Chloral, Ephedrin u. Chinidin, direkt in den rechten Ventrikel eingeführt, wirken stimulierend oder depressiv auf den linken Ventrikel. Diese Wrkkg. sind mit denen ident., die durch etwas kleinere Dosen der gleichen Verbb. erzeugt werden, wenn diese in die Aorta oder ins Coronarsystem eingeführt werden. Hierbei läßt sich die Absorption der Arzneien durch das Innere des rechten Ventrikels u. die Überführung zum linken Ventrikel u. die Wichtig-

keit der THEBESIUSSchen Gefäße für diese Absorption u. Verteilung zeigen. Außerdem wird auf die therapeut. Bedeutung dieser Beobachtungen hingewiesen. Die Verss. wurden an mit Tyrodelsg. durchströmten Katzenherzen nach der modifizierten Methode von LANGENDORFF durchgeführt. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 39. 209—19. 1930. Cleveland, Ohio, Dep. Physiol., Western Reserve Univ. Med. School.) MAHN.

V. E. Henderson und G. H. W. Lucas, *Cyclopropanwirkung auf den Stoffwechsel*. (Vgl. C. 1930. II. 758.) 12—15% Cyclopropan in der Einatmungsluft führt zu tiefer Narkose. In dieser ist der Stoffwechsel nicht gesteigert. Somit ist die bei Ä.- oder Chlf.-Narkose auftretende Stoffwechselsteigerung keine an die Narkose als solche gebundene Erscheinung, sondern beruht eher auf Zellvorgängen, die von Ae. oder Chlf. bzw. anderen Narkotica jeweils hervorgerufen werden. (Ar. Int. Pharmacodynamie Thérapie 37. 155—60. 1930. Toronto, Univ. of T., Dep. of Pharmacol.) OPPENHEIMER.

R. Beutner und E. Hyden, *Das Bindungsvermögen des Serums für Alkaloide und die Hemmung dieser Wirkung durch homologe Alkohole. Beitrag zur Theorie der Narkose*. Das Bindungsvermögen von Blutsrum kann in vitro durch Dialyse bestimmt werden. Unterhalb einer gewissen Konz. läßt eine Pergamentmembran aus einem Gemisch von Serum u. Alkaloidsalz (*Pilocarpin-HCl*) kein Alkaloid durch. Bei Ggw. eines Äthers, Alkohols oder eines anderen lipolyt. Körpers diffundiert das Alkaloid durch die Membran. Die Alkaloidsalze befinden sich also in loser Bindung mit gewissen Serumkomponenten, die durch lipolyt. Agentien wieder aufgehoben wird. So ist die Membran nicht permeabel für Pilocarpin in einem Gemisch von 3 mg Alkaloid + 5 cem Serum; bei Zusatz von mindestens 10 mg *Propylalkohol* oder 3 mg *Butylalkohol* oder 0,2 mg *Amylalkohol* diffundiert das Alkaloidsalz durch die Membran. Die homologen Alkohole scheinen demnach in mit zunehmender C-Kette wachsendem Betrage eine Verdrängungsadsorption zu bewirken; von dieser Regel macht *Octylalkohol* eine Ausnahme, von dem größere Mengen notwendig sind, als von Amylalkohol, um die Alkaloid-Serum-Bindung aufzuheben. Verss. mit der homologen Reihe Propylalkohol bis Octylalkohol ergaben, daß die größte Wrkg. *Hexylalkohol* ausübt: 0,2 mg genügen, um das Pilocarpin-HCl (3 mg) aus der Bindung an Serum (5 cem) freizumachen. Von dem nächst niedrigerem u. nächst höherem Alkohol sind größere Mengen erforderlich (0,3 bzw. 0,5 mg), bei Butyl- u. Octylalkohol 1,0 bzw. 2,5 mg. Diese Verss. sind eine Stütze der (Lipoid-Löslichkeits)-Narkosetheorie von MEYER-OVERTON. — Um die Dialyse von 3 mg Pilocarpin-HCl in 5 cem Katzenblutsrum zu ermöglichen, sind erforderlich: 2 mg *Methyl-*, 2 mg *Äthyl-*, 1 mg *Amyl-*, 0,5 mg *Isobutyl-*, 0,25 mg *Isoamylacetat*, ferner 0,5 mg *Äthylbutyrat*, 0,2 mg *Äthylpropionat*, 0,05 mg *Äthyl-n-valerat*, 0,05 mg *Äthylisovalerat*. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 35. 25—30. 1929. Louisville, Univ. Kentucky.) SCHÖNFELD.

G. Coronedi, *Über Barbiturismus*. Biolog.-pharmakol. Verss. mit Veronal, Luminal u. Dial bezüglich Absorption, Eliminierung u. Verteilung im Organismus. Näheres im Original. (Arch. Scienze biol. 12. 299—305. 1928. Florenz. Sep.) GR.

M. F. Stormont, I. Lampe und O. W. Barlow, *Ein Vergleich der Praemedicationismengen mehrerer Barbitursäurederivate in Beziehung zur Lachgasanästhesie*. Die 6 untersuchten Barbitursäurederiv. lassen sich in 2 verschieden stark wirkende Gruppen einteilen. Die Dosierung für Schläfrigkeit u. volle Narkose beträgt für die Verb. der wirksameren Gruppe (*Diallylbarbitursäure* [*Dial*], *Isopropylallylbarbitursäure*, *n-Butyläthylbarbitursäure* [*Neonal*]) 22,5 bzw. 37,5% der m. l. D. (minimale letale Dosis), für die der schwächer wirkenden Gruppe (*Phenyläthylbarbitursäure* [*Phenobarbital* oder *Luminal*], *Isomyläthylbarbitursäure* [*Amytal*], *Diäthylbarbitursäure* [*Barbital*]) 30 bzw. 45% der m. l. D. Die Anästhesie mit einem Gasgemisch 95/5 N₂O-O eingeleitet, dauert bei der Weiterbehandlung mit einem Gasgemisch von 85/15 1½—5 Min. an. Eine Praemedication mit den Barbitursäureverb. verlängert die Anästhesie auf 30 Min. oder noch länger. Für diese Wrkg. sind für die Verb. der wirksameren Gruppe 30% der m. l. D. u. für die weniger wirksameren Verb. 37,5 bis 40% der m. l. D. notwendig. Die Einleitung der Anästhesie mit einer Gasmischung von 85/15 N₂O-O erfordert eine Praemedication. Von den wirksameren Barbitursäurederiv. sind dazu 30% der m. l. D. notwendig, während von den unwirksameren Verb. erst 45% der m. l. D. die gleiche Intensität in der Narkose bewirken. Als Versuchstiere dienten weiße Ratten. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 39. 165—75. 1930. Cleveland, Ohio, Dep. Pharmac. med. School Western Reserve Univ.) MAHN.

Nicola Gavrilescu, *Über den elektrischen Widerstand des Nervengewebes als Temperaturfunktion und nach der Einwirkung von Äther und Chloroform*. Der elektr.

Widerstand des Nervengewebes sinkt mit der Erhöhung der Temp. Im überlebenden Gewebe steigt er bei konstanter Temp., um plötzlich abzufallen. Der Abfall ist bedingt durch Zersetzungs Vorgänge. Im lebenden u. überlebenden Gewebe steigt er unter Einw. von anästhesierenden Mitteln, fällt bei deren Entfernung. Auch im toten Nervengewebe u. im Saft der weißen Gehirnnerven bewirken Anästhetica ein Ansteigen des elektr. Widerstandes. (Arch. Scienze biol. 13. 39—52. 1929. Neapel.) GRIMME.

Heinz Küstner und Walther Eissner, *Quantitative Untersuchungen über das Verhalten des Novocains im Liquor*. Bei der Lumbalanästhesie mit Novocain wird in der 1. Min. etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ der eingespritzten Menge aufgenommen. Nach 2 oder höchstens 3 Min. haben sich die Nerven voll beladen, es bleibt im Liquor noch eine Reserve zur Verfügung, die etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{6}$ der ursprünglichen Menge beträgt. (Münch. med. Wehschr. 77. 622—24. 1930. Leipzig, Univ.) FRANK.

Fr. Boedecker und H. Ludwig, *Über Noctal und Pernocton*. III. *Verhalten im Organismus*. (I. vgl. C. 1925. I. 255.) *Acetonylisopropylbarbitursäure*, *Isopropylmalonylureidoessigsäure*, sek. *Butylacetonylbarbitursäure* u. sek. *Butylmalonylureidoessigsäure* sind ohne Wrkg. auf Kaninchen. Die Acetonylverb., in die nachweislich sowohl Noctal, als auch Pernocton im Organismus zunächst verwandelt werden u. ebenso die entsprechenden Malonylureidoessigsäuren, in die die genannten Verb. u. auch die Acetonylverb. übergehen, sind also prakt. ungiftig. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 139. 353—56. 1929. J. D. RIEDEL-E. DE HAEN A.-G.) SCHÖNFELD.

Fr. Boedecker und H. Ludwig, *Über Noctal und Pernocton*. IV. *Wertbestimmung ähnlicher im Bromallylrest abgewandelter Barbitursäuren*. (III. vgl. vorst. Ref.) *Isopropyl- γ -bromallylbarbitursäure* ist in der Schlafwrkg. bei intravenöser Verabreichung (Kaninchen) recht gut, hat aber entweder schlechte Resorptionsbedingung oder unterliegt schon in der Darmwand einer teilweisen Umwandlung. *Isopropyl- β -chlorallylbarbitursäure* entspricht in der Wrkg. etwa dem Noctal. *Isopropyl- β , γ -dibromallylbarbitursäure* u. namentlich *Di-(β -bromallyl)-barbitursäure* u. *Di-(β -chlorallyl)-barbitursäure* gehören in die Gruppe der starken Hypnotika u. übertreffen Diäthylbarbitursäure um das Mehrfache. Voraussetzung scheint zu sein, daß das Hlg. an der Doppelbindung sitzt. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 139. 357—60. 1929.) SCHÖNFELD.

Fr. Boedecker und H. Ludwig, *Über Noctal und Pernocton*. V. *Der Einfluß der Struktur des Alkylrestes auf die Wirksamkeit*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Es wurden zunächst die Pentylderiv. *5- β -Bromallyl-5-isopentylbarbitursäure*, *5- β -Bromallyl-5- α -äthyl-n-propylbarbitursäure* u. *5- β -Bromallyl-5- α -methyl-n-butylbarbitursäure* untersucht (intravenös u. per os an Kaninchen). Die Verb. mit dem asymm. C-Atom hatte nicht nur hinsichtlich der Schlafdauer, sondern auch in bezug auf die Schnelligkeit des Schlaf Eintritts von allen bekannten Verb. des Noctaltypus sich auffallend unterschieden. Um die Bedeutung derartiger Verb. allgemeiner zu studieren, wurde die Wrkg. folgender neu synthetisierter Verb. untersucht: (*Methylpropylcarbin*)-allylbarbitursäure, sek. *Butylallylbarbitursäure*, sek. *Butyl- β -chlorallylbarbitursäure*, (*Äthylphenylcarbin*)-allylbarbitursäure u. mit der Wrkg. von *Isopropylbromallylbarbitursäure*, *Isopropyl- β -chlorallylbarbitursäure*, (*Diäthylcarbin*)- β -bromallylbarbitursäure u. *Dimethylpropyl- β -bromallylbarbitursäure* verglichen. Aus den Verss. folgt, daß Ggw. eines asymm. belasteten C-Atoms die Wirksamkeit der Barbitursäureschlafmittel steigert u. in ganz bestimmter Weise modifiziert. — Vielseitig geprüft wurde die *5-sek. Butyl-5- β -bromallylbarbitursäure* (Pernocton). Bei mittleren Dosen wird durch die dem Pernocton zugrundeliegende Barbitursäure (peroral, subcutan u. rectal, Kaninchen) Puls u. Blutdruck ebensowenig beeinflusst wie durch Noctal. Bei langsamer Infusion der Pernoctonlg. bleibt der Blutdruck völlig unbeeinflusst. Die durch tödliche Gabe bereitete Atmungsschädigung kann weder durch Lobelin, noch γ -Chlorallylnorkodein beeinflusst werden. Die Unterss. ergaben, daß die Barbitursäuren vom Pernoctontypus infolge ihrer asymm. Struktur hinsichtlich Dosis u. Geschwindigkeit des Schlaf Eintritts die wirksamsten aller bekannten Hypnotika sind. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 139. 361—72. 1929.) SCHÖNFELD.

Alexandra Adler, *Die Störung des Wasserhaushaltes während der Morphinum-entziehung und deren therapeutische Beeinflussung durch Euphyllin*. Durch die Morphinum-entziehung kommt es bei chron. Morphinisten zu einer starken Wasserretention (Wasser- vergiftung), die einen der Gründe für die Abstinenzbeschwerden darstellt. Durch Euphyllin wird die W.-Retention beseitigt u. werden die Abstinenzbeschwerden außerordentlich gemildert. (Klin. Wehschr. 9. 2011—15. 25/10. 1930. Wien, Psychiatr. neurolog. Univ. Klin.) WADEHN.

H. G. Barbour und J. E. Winter, *Antipyretische Wirkung und Giftigkeit von Kombinationen von Magnesium und Phenylcinchoninsäure*. Phenylcinchoninsäures Mg ist weniger tox. für Mäuse als das Na-Salz. $MgCl_2$ + Mg-Phenylcinchoninsäure ist weniger tox., als der Giftigkeit der Einzelkomponenten entspricht. Das Mg-Salz der Phenylcinchoninsäure ist (Kaninchen) ein stärkeres Antipyreticum als das Na-Salz. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 35. 425—34. 1929. Louisville, Univ. Kentucky.) SCHÖNFELD.

Lothar Klotz, *Phenylchinolincarbonsäureguajakolester (Guphen) als Antikatarrhale*. Bericht über die an zehn Fällen gemachten Erfahrungen mit Guphen u. Ausführungen über die Art der Wrkg. Indication: Entzündliche Krankheiten der Luftwege (Bronchitis, Pneumonien usw.). (Med. Klinik 26. 1566—67. 17/10. 1930. Berlin-Lichterfelde-West, Stubenrauch-Kreiskrankenhaus.) SCHWAIBOLD.

D. Bruno, *Über die hämostatische Wirkung des Calciums*. Klin. Beobachtungen über die Wrkg. von Calciumzymolactat Sero no. Es bewährt sich als Hämorrhagikum nicht nur als Heilmittel, sondern auch als Vorbeugungsmittel. (Rassegna Clin., Terap. Scienze aff. 29. 209—12. Juli/Aug. 1930. Neapel.) GRIMME.

Ernst Gerhard Dresel und Harald Lotze, *Der Kaffee als Darmdesinfiziens*. Vergleichende Versuche zur Frage einer Adsorptionstherapie. Kaffee Hag, gewöhnlicher Kaffee u. Adsorgan als Adsorbentien verschoben den pH-Wert der Bouillon ($p_H = 7,4$) nach der sauren Seite; die Bouillon tötete dann Typhus-, Flexner-, Shigabazillen u. Choleravibrionen ab, bei Kaffee Hag am schnellsten. Ähnliches Ergebnis mit Stuhlaufschwemmungen. Auch gegen Milzbrandkeime war Kaffee Hag am wirksamsten, wobei der pH nur von geringer Bedeutung u. Adsorptionswrkg. allein nicht verantwortlich war. Die Wrkg. des Kaffees ist wahrscheinlich von den beim Röstvorgange entstehenden Prodd. abhängig. Auch bei Aufgüssen aus Kaffee war Kaffee Hag am wirksamsten, ungebrannter Kaffee unwirksam. Impfv. von mit Kaffee Hag u. den anderen Adsorbentien behandelten Bakterienkulturen an Mäusen verliefen im gleichen Sinne. Feingemahlener Kaffee Hag ist somit den heute handelsüblichen Präparaten Carbo medicinalis MERCK u. Adsorgan HEYDEN gegenüber zahlreichen darmpathogenen Kleinwesen überlegen. (Arch. Hygiene 104. 144—55. Sept. 1930. Greifswald, Univ.) GROSZFIELD.

Otto Krayer, *Die akute Kreislaufwirkung des Neosalvarsans*. II. Mitt. *Über die Ursache der Kreislaufwirkung*. (I. vgl. C. 1930. I. 1649.) Neosalvarsanlsg. werden durch Schütteln mit Luft oder O oxydativ verändert, wobei die Lsg. sauer wird u. sich dunkler färbt. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist für die verschiedenen Präparate etwas unterschiedlich. Wahrscheinlich wird durch die Oxydation der kolloide Zustand der Lsg. im Sinne einer Zunahme der Teilchengröße verändert. Die Neigung der Lsg. zur Flockung nimmt zu. In vitro findet mit oxydierter Neosalvarsanlsg. stärkere Niederschlagsbldg. mit Serum statt als mit frischer Lsg. In der Gefäßbahn schädigt die oxydierte Neosalvarsanlsg. die Gefäßwand, die (am Herz-Lungenpräparat von Hunden) Lungenödem verursacht. Am ganzen Tiere kommt es in einem Teile der Lungengefäße zur Thrombenbldg. An den Herzgefäßen (Katzenherzen) kommt es gleichfalls zu einer Wandschädigung. Die Kreislaufstörungen werden demnach durch eine Widerstandserhöhung in den Gefäßgebieten ausgelöst, die ihrerseits durch Schädigung der Gefäßwände, infolge der Eiweißveränderung der Gefäßwand, u. durch Viscositätserhöhung des Blutes, infolge einer Veränderung des Bluteiweißes, verursacht wird. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 153. 50—66. Aug. 1930. Berlin, Pharmakol. Inst. d. Univ.) MAHN.

E. P. Fidanza und F. Carrillo, *Über die Verwendung des löslichen Chininjobobismutats in der Behandlung der Syphilis*. II. Mitt. Es wird über eine Anzahl syphilit. Fälle berichtet, bei denen mit Chininjobobismutat (Bisinyl) günstige Wrksg. erzielt wurden. (Semana médica 37. 1443—48. 5/6. 1930.) WILSTAEDELT.

Ernst Billigheimer, *Bemerkungen zu der Arbeit von Hans Fischer „Beitrag zur Frage des Synergismus zwischen Digitalis- und Calciumwirkung“*. (Vgl. C. 1928. I. 3090.) Vf. fand bereits früher (Ztschr. klin. Med. 100 [1924]. 411), daß das Herz durch Digitalin für Ca sensibilisiert wird. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 138. 256. 1928.) SCHÖNF.

Mario Rigoni, *Wirkung des Histamins und des Cholins auf den Tonus und die taktmäßigen Gefäßkontraktionen*. Histamin erzeugt in der überlebenden Magenarterie des Ochsens eine Gefäßkontraktion, frequenzerhöhend u. verstärkend auf die Höhe der Rhythmik. Auf das Vasalpräp. wirkt Histamin ähnlich wie Adrenalin. Acetylcholin bewirkt unter gleichen Umständen eine Gefäßerweiterung mit nachfolgender

leichter Zusammenziehung u. Verringerung der Rhythmikfrequenz. (Arch. Fisiologia 26. 511—23. 1928. Padua. Sep.) GRIMME.

Charles M. Gruber und William B. Kountz, *Einige Beobachtungen über die Wirkung von Pitressin auf das cardiovascular System.* (Vgl. C. 1930. II. 3171.) Pitressin ruft sowohl in saurer als in alkal. Lsg. Kontraktion der Coronargefäße am isolierten Kaninchenherzen hervor. Die peripheren Gefäße des Frosches werden durch Pitressin kontrahiert; bei intravenöser Injektion erhöht Pitressin das Herzminutenvol. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 39. 435—47. Aug. 1930. St. Louis, Departm. of Pharmacol. a. Internal Med., Washington Univ. School of Med.) WADEHN.

J. Massart, *Herzgefäßwirkung von Coramin beim Hund.* Das Pyridinderiv. *Coramin* ist ein Krampfgift, das bei intravenöser oder intramuskulärer Injektion den nicht narkotisierten Hund mit 150—200 mg/kg tötet. Wrkgg. aufs Gefäßsystem erhält man beim narkotisierten Hund nur mit Dosen über 25 mg. Große Dosen führen zu einem vorübergehenden Herzstillstand mit Blutdrucksenkung. Bei einigen, aber nicht allen Versuchstieren ruft Coramin eine Blutdruckerhöhung hervor auf Grund zentraler Gefäßverengungen. Die gleichfalls beobachtete, dem Coramin eigene Gefäßweiterung beruht auf direktem Angriff an der Gefäßwand. Bei intramuskulärer Injektion ist die Wrkg. im allgemeinen die gleiche, nur fehlt die primäre Blutdrucksenkung. (Ar. Int. Pharmacodynamie Thérapie 37. 34—60. 1930. Lüttich, Kinderklinik.) SCHN.

Paolo Semino, *Über klinische Anwendung des Cardiols.* Cardiol ist eine Mischung aus Strophanthus-, Brechnuß-, Meerzwiebel- u. Lobeliatinktur mit physiolog. eingestellter Wirksamkeit. Klin. hat es sich als ausgezeichnetes Mittel gegen Krankheiten des Herzsystems bewährt. (Rassegna Clin., Terap. Scienze aff. 29. 213—20. Juli/Aug. 1930. Genua.) GRIMME.

J. M. Watt, H. L. Heimann und E. Meltzer, *Über die Wirkung eines alkaloid-ähnlichen Produkts aus den Blättern von Solanum pseudocapsicum L.* Das noch nicht krystallisiert erhaltene Prod. ist l. in A., unl. in W. — Beim Frosch wirken 0,025—0,030 g pro kg tödlich, beim Kaninchen 0,012—0,015 g pro kg bei intravenöser Zuführung. Am bemerkenswertesten ist die Wrkg. auf den Herzschlag, der durch direkten Angriff auf den Muskel verlangsamt wird; fibrilläre Zuckungen treten auf, Herzstillstand in der Diastole. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 39. 387—95. Aug. 1930. Johannesburg, Pharmacol. Lab. Univ. of Witwatersrand, Cardiolog. Departm., General Hosp.) WADEHN.

Pasquale Pannella, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß einer akuten Phosphor- und Arsenvergiftung auf die Adrenalinhyperglykämie.* Bericht über Verss. mit Kaninchen u. Hunden. Akute Vergiftung mit P u. As bewirkt Erniedrigung des Glykogengeh. der Leber u. nach einiger Zeit des Blutzuckers. Die Hypoglykämie ist die Folge einer vorhergehenden Hyperglykämie. Adrenalinbehandlung führt zur Wiedererhöhung des Blutzuckergeh., bewirkt aber schnelle Hyperglykämie. (Pathologica 1928. 5 Seiten. Bari. Sep.) GRIMME.

Vittorio Susanna, *Über akute und chronische Vergiftungen durch Hyoscyamin und Scopolamin.* Hyoscyamin reizt wie Atropin das zentrale Nervensystem, während Scopolamin deprimierend wirkt. Die letale Dosis des Hyoscyamins beträgt ca. die Hälfte von der des Scopolamins. Eine akute Hyoscyaminvergiftung äußert sich durch Dauerreiz des zentralen Nervensystems, Scopolamin paralyt., chron. Vergiftungen unterscheiden sich nur in den ersten Tagen, später bieten sie das gleiche Krankheitsbild. (Arch. Farmacol. sperim. 46. 273—74. 1929. Neapel.) GRIMME.

Pedro G. Scolari, *Über die Verwendung des Krysolgans bei der Behandlung des erytematösen Lupus.* Bericht über 31 Fälle von erytematösem Lupus, die mit Krysolgan behandelt wurden. Die Resultate waren sehr befriedigend, sowohl in bezug auf die heilende Wrkg., als auch in bezug auf die Unschädlichkeit. (Semana médica 37. 1590 bis 1605. 19/6. 1930.) WILLSTAEDT.

R. Schnitzer, *Fortschritte in der chemotherapeutischen Bekämpfung der Tuberkulose.* Sammelreferat, in welchem nach kurzer Darst. der theoret. Anschauungen über die Wirkungsmechanismen chemotherapeut. Verb. die einzelnen Gruppen von Verb. besprochen werden, die experimentell auf ihre Wirksamkeit bei Tuberkulose bearbeitet worden sind. Im Vordergrund steht die *Metalltherapie*, besonders mit *Au, Mn, Cu*. Über die Anfänge einer Farbstofftherapie z. B. mit *Azinfarbstoffen*, wird berichtet, auf neuere Unterss. mit *Phenylhydrazinderiv.* u. unspezif. Behandlungsverf. wird verwiesen. (Ztschr. angew. Chem. 43. 744—47. 23/8. 1930. Frankfurt a. Main.) SCHN.

Vlad. Mladejowsky, *Eine neue Behandlung der Arterienverkalkung.* Bei Arterio-

sklerose haben besonders ausgeführte Bäder günstigen Einfluß. Die Allgemeinerscheinungen der Arteriosklerose u. Hypertension sollen durch gleichzeitige Zufuhr von kolloidem Si u. einem fermenthaltigen Präparat aus *Drosera rotundifolia* per os beeinflußt werden. (Lancet **218**. 917—18. 26/4. 1930. Prag. Karl Univ. Inst. für Balneolog. u. physikal. Therapie.)
MEIER.

Duhem et Dubost, *L'ionisation et ses applications médicales*. Paris: Gauthier-Villars et Cie. 1930. Br.: 15 fr.

Israel Lipowski, *Moderne Pharmakotherapie*. Grundzüge d. klin. Arzneimittellehre. Dresden: Th. Steinkopff 1930. (XI, 166 S.) 8°. = Medizinische Praxis. Bd. 10. M. 8.50; geb. M. 10.—

F. Pharmazie. Desinfektion.

Wm. T. Mc Closky, Marvin R. Thompson und Nicholas G. Barbella, *Physiologische Wirksamkeit von Mutterkornzubereitungen des Handels*. Vff. untersuchten 79 Mutterkornflüextrakte u. 21 Spezialitäten auf ihren Wirkungsgrad. Gearbeitet wurde nach der Hahnenkammethode u. am isolierten Kaninchenuterus. Von den Fluidextrakten waren 35% schwächer als das amerikan. Arzneibuch vorschreibt, die übrigen hatten die vorgeschriebene, teilweise auch eine erheblich höhere Stärke. Die guten Präparate waren meist nicht über ein Jahr alt, die mangelhaften oft älter u. durch öfteres Umfüllen im Zwischenhandel der Luft ausgesetzt gewesen. Von den Spezialitäten zeigte nur eine einzige den angegebenen Wirkungswert, alle anderen waren zu schwach, ein erheblicher Teil ganz wirkungslos. Wahrscheinlich handelte es sich um ohne Säurezusatz bereitete wss. oder wss.-alkoh. Zubereitungen. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. **19**. 844—47. Aug. 1930. Washington, U. S. Dep. of Agriculture.) HERT.

V. Zanotti, *Über Dorschlebertran mit Ferrojodid*. Durch Mischung von 20 g fl. Fe-Oleat (ERBA), 20 g 10%ig. Jodtinktur u. Lebertran auf 1 kg erhält man einen Jodeisenlebertran mit je 2%₀₀ Fe u. J₂. (Boll. chim. farmac. **68**. 543—44. 30/6. 1929. Avio.) GRIMME.

William J. Husa, *Die Wirkung von Stabilisatoren in Schmalz in Beziehung zu seinem Gebrauch in Jodkaliumsalmbe N.F.V.* Die Geschwindigkeit des Ranzigwerdens von Schweineschmalz u. Benzoeschmalz wurde verglichen. Als Indicator diente die Braunfärbung von aus den Fetten ohne Zusatz von Thiosulfat bereiteter Jodkaliumsalmbe. Es zeigte sich, daß Benzoeschmalz viel langsamer ranzig wird als gewöhnliches Schmalz. Doch wird auch die Entfärbung durch Bindung von J an die Doppelbindungen der ungesätt. Fettsäuren durch die Ggw. von Benzoe verzögert. Die in der mit Benzoeschmalz bereiteten Jodkaliumsalmbe des amerikan. National Formulary nach mehreren Wochen auftretende Graufärbung ist eine Folge der Ggw. von Benzoe. — 0,5% Hydrochinon verzögern zwar das Ranzigwerden von Schmalz, doch ist die Verwendung von so konserviertem Schmalz zu Jodkaliumsalmbe wegen der bald eintretenden grauen bis braunen Färbung nicht möglich. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. **19**. 825—28. Aug. 1930. Gainesville [Florida], Univ., Coll. of Pharm.) HERTER.

F. Siboni, *Eisenherapie*. Die wichtigsten Fe-Verbb. u. ihre therapeut. Eigg werden besprochen. (Boll. chim. farmac. **68**. 447—49. 544—49.) GRIMME.

Hans Schmidt, *Antimon in der Arzneimittelsynthese*. Vortrag. Arzneiliche Anwendungen des Sb im Laufe der Zeiten vom Brechweinstein bis zu den modernen Sb-Präparaten, wie Antimosan, Fuadin, Stibosan, Neostibosan u. a., u. ihre Rolle bei der Bekämpfung trop. Krankheiten. (Ztschr. angew. Chem. **43**. 963—70. 1/11. 1930. Elberfeld.) POETSCH.

V. Zanotti, *Verhalten von Lösungen von Protopargol Bayer in Gegenwart einiger chemischer Produkte*. Analgesin u. Antifebrin sind ohne Einw., A. wirkt trübend, Acetylsalicylsäure erzeugt einen schwammigen, grauen Nd., Phenacetin ist ohne Wrkg., desgl. Antipyrin, Pyramidon bewirkt je nach Konz. eine mehr oder weniger tiefe rotbraune Färbung, welche in der Durchsicht grau erscheint. (Boll. chim. farmac. **68**. 395. 15/5. 1929. Avio.) GRIMME.

W. L. Scoville, *Über Borax in Cold Cream*. Viele Vorschriften für Cold Cream, auch die offizinelle amerikan., enthalten Borax. Vf. stellte fest, daß man mit seiner Hilfe der Salbe viel mehr W. einverleiben kann. Auch wird das W. beim Aufbewahren u. Einreiben viel weniger ausgeschieden, als bei Fehlen von Borax. Der Borax dient demnach als emulsifizierendes Mittel. Dies wird auf die experimentell festgestellte starke Erniedrigung der Oberflächenspannung des W. durch den Borax zurückgeführt.

Lithiumbenzoat, das, allerdings erst bei höherer Konz., die Oberflächenspannung ebenso erniedrigt, ergab ein weniger gutes Prod. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 19. 858—60. Aug. 1930. Detroit [Michigan], PARKE, DAVIS & Co.)
HERTER.

Paul Bost, Hohen Neuendorf, *Herstellung von resorbierbarem Nähmaterial für chirurgische Zwecke*, dad. gek., daß frisches Muskelfleisch in an sich bekannter Weise, jedoch unter Anwendung von Sterilisationsmitteln, auf Fäden versponnen wird. — Der Vorzug der Verwendung von frischem Muskelfleisch an Stelle von Sehnen bei der Katgutbereitung besteht besonders in der Möglichkeit, das Fleisch zu kochen. (D. R. P. 508 783 Kl. 30i vom 16/7. 1926, ausg. 1/10. 1930.)
KÜHLING.

Gehe & Co. Akt.-Ges., Dresden, und **Alfred Roseno**, Köln a. Rh., *Herstellung von Molekülverbindungen aus Jod und Harnstoff*, dad. gek., — 1. daß gleiche Moll. Harnstoff (I) u. NaJ aufeinander einwirken, — 2. daß 2 oder mehrere Moll. I mit 1 Mol. NaJ aufeinander einwirken, — 3. daß die Einw. von I u. NaJ in einer Lsg. erfolgt, — 4. daß die Einw. in einer Verreibung mit unzureichenden Mengen eines Lösungsm. erfolgt, — 5. daß die Verb. aus den Lsgg. mit einem Fällungsmittel ausgefällt werden. — Z. B. werden 20 Teile I mit 50 Teilen NaJ längere Zeit bis auf 150° erhitzt. Die Schmelze bildet eine einheitliche M. aus 1 Mol. I zu 1 Mol. NaJ. — 100 g I werden in 750 g Aceton verteilt u. mit 250 g NaJ geschüttelt, worauf man 2 Stdn. erwärmt u. im Vakuum eingedampft. — 250 g NaJ in 150 Teilen W. werden mit einer wss. Lsg. von I vermischt. Durch Eindampfen erhält man ein Prod. aus 2 Mol. I u. 1 Mol. NaJ. — Durchfeuchtet man 200 g I u. 125 g NaJ mit A. u. läßt im Vakuum verdunsten, so erhält man einen Sirup, der allmählich erstarrt. Das Prod. besteht aus 1 Mol. NaJ u. 4 Moll. I. — Das Vorliegen von Verb. läßt sich durch Schmelzdiagramme beweisen. — Die Prodd. sollen zu *therapeut.* Zwecken dienen. (D. R. P. 509 265 Kl. 12 o vom 3/2. 1929, ausg. 7/10. 1930.)
ALTPETER.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, übert. von: **Ernst Burckhardt** und **Max Stärkle**, Basel, Schweiz, *Darstellung von Emetin*. (Can. P. 278 730 vom 8/6. 1927. ausg. 20/3. 1928. — C. 1930. I. 861 [D. R. P. 486 863].)
ALTPETER.

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Halbarmachen von bestrahltem Ergosterin* durch Zusatz von kleinen Mengen eines Phenols vor oder nach der Bestrahlung. — Z. B. werden 1000 Teile einer 0,5%ig. Lsg. von Ergosterin in Bzl. 1 Stde. mit Hg-Licht bestrahlt, worauf man 0,15 Teile Hydrochinon zusetzt. (E. P. 334 002 vom 1/7. 1929, ausg. 18/9. 1930.)
ALTPETER.

Archibald W. Larson und **Albert K. Epstein**, Chicago, V. St. A., *Herstellung eines Heilmittels*. Eine Lsg. des Na-Salzes der Phenylechinolincarbonsäure (hergestellt aus Säure u. NaHCO₃-Lsg.) wird mit Hexamethylentetramin versetzt; hierauf gibt man Na-Salicylat hinzu. Die Lsg. soll zu intravenösen Injektionen Verwendung finden. (A. P. 1 775 133 vom 22/12. 1925, ausg. 9/9. 1930.)
ALTPETER.

Charles M. Richter, übert. von: **August J. Pacini**, Chicago, V. St. A., *Herstellung von antirachitisch wirksamen Stoffen* durch Bestrahlung von Sterinen mit Strahlen >3022 Å. — Z. B. wird *Agaricus campestris* 6 Stdn. bei vermindertem Druck mit A.-Aceton unter Rückfluß extrahiert. Die Lsg. wird dann im Vakuum eingengt, der Rückstand in absol. A. gel. u. die Lsg. mit Fullererde behandelt. Die Fullererde zeigt beim Verfüttern an Ratten deutliche Wachstumswrkg. Führt man die Extraktion des Ausgangsstoffes statt mit A.-Aceton mit Bzl. durch, so ist der Anteil an Rückstand größer. — *Claviceps purpurea* wird in gleicher Weise extrahiert u. der Extrakt nach Abdest. des Lösungsm. mit alkoh. KOH verseift. Die Fette werden mit CaCl₂ ausgesalzen u. das Filtrat eingedampft, wobei ein W.-unl. Rückstand erhalten wird. — Die beschriebenen Rückstände lassen sich durch Bestrahlung in antirachit. wirksame Stoffe überführen. — In gleicher Weise lassen sich Ergosterin, Leinöl, auch z. B. *Maisflocken*, *Kokosbutter*, *Tyrosin* aktivieren. — Hierzu vgl. auch A. P. 1 762 105; C. 1930. II. 1402. (A. P. 1 771 343 vom 10/12. 1927, ausg. 22/7. 1930.)
ALTPETER.

Mead Johnson & Co., übert. von: **Charles Everett Bills**, Evansville, V. St. A., *Reinigen von Ergosterin* durch Umkrystallisieren von rohem Prod. aus einem Gemisch von 3 Voll. Aceton u. 1 Vol. Ae., wobei auf 1 g Rohprod. etwa 50 ccm des Lösungsm.-Gemisches verwendet werden. — Man löst z. B. 100 g Rohergosterin in 5 l Lösungsm., kühlt auf 0° u. trennt die Krystalle ab; nach mehrmaligem Umkrystallisieren hat das Prod. eine spezif. Drehung — 131°. (A. P. 1 775 548 vom 9/4. 1928, ausg. 9/9. 1930.)
ALTPETER.

Oskar Ried, Wien, *Verfahren zur Verstärkung der biologischen Wirkungen von Fetten und ähnlichen Stoffen in Salben, Cremes u. dgl. durch Bestrahlung.* (Oe. P. 118 762 vom 26/7. 1928, ausg. 11/8. 1930. — C. 1929. II. 2797 [E. P. 316 264].) SCHÜTZ.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., *Wirksame Substanzen der Geschlechtsdrüsen in einer in Wasser löslichen Form.* (Poln. P. 9 524 vom 26/8. 1927, ausg. 14/1. 1929. D. Prior. 4/9. 1926. — C. 1929. I. 109 [E. P. 276 994].) SCHÖNFELD.

Ernest Gauthier, Tionaga, Canada, *Rheumatismusmittel.* Das Mittel besteht aus 12 Teilen Alkohol, 4 Teilen Terpentin, 2 Teilen Olivenöl, 1 Teil Borax u. 15 Teilen Essig. (Can. P. 279 045 vom 8/4. 1927, ausg. 3/4. 1928.) SCHÜTZ.

Matsuo Fukui & Takeo Miyaguchi, Japan, *Gesichtspuder.* Das Verf. ist im Wesentlichen das gleiche wie dasjenige des E. P. 312 562 (C. 1929. II. 1564). (E. P. 322 376 vom 4/1. 1929, ausg. 27/12. 1929.) SCHÜTZ.

Håkan Sandqvist und Thorsten Olof Hjalmarsen Lindström, Schweden, *Herstellung von Wasser-in-Öl-Emulsionen, insbesondere für pharmazeutische Zwecke.* (F. P. 682 870 vom 7/10. 1929, ausg. 3/6. 1930. — C. 1930. II. 2408 [E. P. 329 305].) RICHTER.

Quaker Oats Co., übert. von: John P. Trickey, Evanston, und Carl S. Miner, Chicago, V. St. A., *Desinfizierendes und antiseptisches Mittel*, bestehend aus einem trocknen, pulverförmigen Gemisch von Furfuramid mit Infusorienerde, wobei die Feuchtigkeit der Luft oder des zu behandelnden Objektes Dämpfe von Furfurol u. NH_3 freimacht. An Stelle von Furfuramid kann auch Furfurin verwendet werden. (A. P. 1 738 740 vom 23/8. 1924, ausg. 10/12. 1929.) SARRE.

J. Mindes, *Lexique medico-pharmaceutique allemand, anglais, français, latin.* Paris: J.-B. Bailliere et fils 1930. (162 S.) Br.: 35 fr.

G. Analyse. Laboratorium.

Manuel López Dominguez und José Pascual, *Elektrische Schüttelvorrichtung für das Laboratorium.* Beschreibung eines kleinen Laboratoriumsschüttelapp. mit Elektromotorenantrieb. Abb. im Original. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 28. 1003—04. 15/8. 1930. Sevilla, Fac. d. Ciencias, Organ.-chem. Lab.) WILLSTAEDT.

E. Gildemeister und G. Heuer, *Über Schüttelgefäße.* Es empfiehlt sich nicht, gewöhnliche Glasperlen zum Schütteln zu verwenden wegen möglicher Rk.-Veränderung u. Bldg. von Glassplittern. Vff. empfehlen Verwendung von Paraffingefäßen u. Paraffinperlen, denen solche aus Kunstharz (Bakelit) in ihrer Brauchbarkeit nahe kommen. Quarzperlen schützen nicht vor Beimengung von Quarzsplittern. (Arbb. Reichsgesundh.-Amt 61. 309—12. 1929. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) FRANK.

D. E. Olshevsky, *Legierungen für vakuumdichte Glas-Metallverbindungen.* Vortrag. Für Verb. zwischen Glas u. Metall kann die Legierung 50% Pb, 37,5% Bi u. 12,5% Sn u. Legierungen von Pb-Bi-Sn-Cd, die im Zustandsdiagramm auf einer geraden Linie vom Eutektikum nach der Pb-Ecke liegen (z. B. 31,1% Pb, 12,5% Sn, 47% Bi u. 9,4% Cd) als Lot verwandt werden. Diese Legierungen sind feinkristallin, so daß nach dem Erstarren das Glas nicht zerbrochen wird; die Verb. sind noch nicht genügend vakuumdicht; für Hochvakuum muß noch Kitt verwandt werden. Das Lot ist mechan. fest u. reversibel. (Physical Rev. [2] 35. 1424. Juni 1930. Yale Univ.) LOR.

E. L. Harrington, *Eine rasche positive Kontrollmethode der Handhabung kleiner Flüssigkeitsmengen.* Beschreibung u. Abb. einer Pipettenform, bei der das Aufsaugen u. Auspressen der Fl. ohne Hilfe des Mundes durch einen Hg-Stempel geschieht. (Science 72. 201—02. 22/8. 1930. Univ. of Saskatchewan.) KRÜGER.

Helmut Moser, *Über die Temperaturmessung mit dem Platinwiderstandsthermometer bis 1100°.* Es wird gezeigt, daß eine Temp.-Messung bis 1100° mit dem Pt.-Widerstandsthermometer bei Verwendung besonders dicker Meßdrähte von 0,5—0,6 mm Durchmesser in einfacher Weise u. mit einer Genauigkeit von etwa 0,1° beim Gold-erstarzungspunkt (1063°) möglich ist u. sogar Vorteile gegenüber dem Thermoelement aufweist. Bei höheren Temp., schon beim Sb-Punkt (630,5°) läßt sich der Widerstand R_t nicht mehr als eine Funktion zweiten Grades, sondern erst als eine Funktion dritten Grades der Temp. t darstellen, deren Konstanten durch Eichung bei vier Temp. bestimmt werden. Durch hohe Temp. verursachte Änderungen der physikal. Beschaffenheit ändern R_t u. R_0 um den gleichen Betrag, so daß man jeweils die Differenz $R_t - R_0$ bestimmt u. zur Berechnung von t in die Gleichung einsetzt. Diese Regel

gilt für einen Pt-Meßdraht mit dem Widerstandsverhältnis $R_{100}/R_0 > 1,39$, solange der R_0 -Wert sich nicht um mehr als 0,02% von demjenigen R_0 entfernt, bei dem die Konstanten der Gleichung bestimmt wurden. (Ann. Physik [5] 6. 852—74. 8/10. 1930. Physikal.-Techn. Reichsanstalt.)

ERBE.

Karel Šandera, *Vorrichtung zur automatischen Filtration im Laboratorium*. App., bestehend aus Tropftrichter, der in einen Trichter mit Filter eintaucht, wird beschrieben, u. bestimmte Maße werden angegeben. (Chemický Obzor 5. 125—27. 30/6. 1930.) MAUR.

L. Chudoshiloff, *Ein neuer Typus des verkürzten Manometers*. Vf. schlägt ein Manometer vor, bei dem zum besseren Füllen ein Trichter mit geschliffenem Hahn angebracht ist, u. dessen Skala verschiebbar ist. (Ztschr. analyt. Chem. 82. 68—69. 1930.)

ELSTNER.

Martin Ruhemann, *Ein kleiner Apparat zur Erzeugung sehr tiefer Temperaturen*. Es wird ein einfacher, auf dem LINDE-Prinzip beruhender App. beschrieben, der es gestattet, mit einem Bad von fl. Luft Verss. bei den Temp. des fl. Wasserstoffs, u. mit einem Bad von fl. Wasserstoff Verss. bei Heliumtemp. auszuführen. Der App. gestattet es, von der Temp. der fl. Luft ausgehend, in etwa 5—7 Min. ein kleines Gefäß auf die Temp. des sd. Wasserstoffs abzukühlen u. es prinzipiell beliebig lange darauf zu halten. Wenn fl. Wasserstoff u. komprimiertes Helium zur Verfügung stehen, kann in derselben Zeit der Kp. des He erreicht werden. Nachdem sich einige ccm des Kondensats gebildet haben, kann man durch Erniedrigung des Dampfdruckes mit einer Vakuum-pumpe die Temp. im Falle des Wasserstoffs auf 13°, im Falle des Heliums auf 1,9° absol. herabsetzen. Die Herst. des App. kann in jeder Laboratoriumswerkstatt ohne nennenswerte Kosten in wenigen Tagen durchgeführt werden. — Der App. stellt eine kontinuierlich arbeitende Maschine dar mit einer verhältnismäßig kleinen Kälteleistung, er dürfte sich überall dort als nützlich erweisen, wo es sich darum handelt, einen kleinen Körper auf sehr tiefe Temp. zu bringen u. ihn lange Zeit dort zu halten, oder an einem derartigen Körper einen bei tiefen Temp. verlaufenden Prozeß vorzunehmen, der mit Wärmeabgabe verbunden ist. Es wird auf diese Weise möglich, Prozesse, die sonst bei Zimmertemp. vorgenommen werden, ohne vollständige Umgestaltung der Methode bei den tiefsten Temp. durchzuführen. (Ztschr. Physik 65. 67—74. 8/10. 1930. Berlin, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.)

LESZYNSKI.

Eugene C. Bingham und **Richard R. Thompson**, *Viscosimeterkorrektur beim Gebrauch von Capillarröhren mit trichterförmigen Öffnungen*. Vff. untersuchen die Abhängigkeit des Korrektionsgliedes der kinet. Energie bei Viscositätsmessungen von der Form der Capillare, u. zwar machen sie vergleichende Verss. in rechtwinklig abgeschnittenen u. trichterförmig erweiterten Capillaren. Die Messungen werden mit dest. W. bei 20° u. Drucken zwischen 35 u. 800 mm ausgeführt. Der Koeffizient m , den man zur Berechnung der kinet. Energie braucht, wurde bei rechtwinklig abgeschnittener Capillare zu 1,17 gefunden u. ist somit annähernd mit dem in der Technik gebräuchlichen Wert von 1,14 ident. Die Messungen an trichterförmig erweiterten Capillaren ergaben, daß auch hier die Korrektur der kinet. Energie — entgegen andern Behauptungen — berücksichtigt werden muß. Die hierzu notwendigen m -Werte sind für jede gegebene Capillare leicht zu bestimmen. (Journ. Rheology 1. 418—23. Juli 1930.)

BRISKE.

Hans Schaffer, *Über einen neuen Ölzähigkeitsmesser. Tropfenviscosimeter nach Schaffer*. Genaue Beschreibung u. Zeichnung des App., der das ENGLER-Viscosimeter ersetzen soll. (Petroleum 26. Nr. 39 Motorenbetrieb u. Maschinenschmier. 3. 4—8. 24/9. 1930.)

LOEB.

J. Böeseken und **O. Meyer**, *Über die Herstellung von Kollodiummembranen*. Eine Kollodiummembran, hergestellt durch Eintauchen eines Reagensglases in 3%ig. Kollodium in Ä.-A., dann in W. + A., Herausziehen der Membran aus dem Glasrohr u. Eintauchen in dest. W., war permeabel für Zucker u. Dextrin, also für die Dialyse unbrauchbar. Auch die nach BJERRUM u. MANEGOLD (vgl. C. 1927. II. 907) hergestellte Membran war durchlässig für Dextrin. Hierauf wurde das Verf. von BJERRUM mit dem von M. BILTZ (Ztschr. physikal. Chem. 83 [1913]. 683) kombiniert: Die zylind. Membran wurde mit $K_4Fe(CN)_6$ gefüllt u. in eine $CuSO_4$ -Lsg. eingetaucht, u. so durch Dialyse $Cu_2Fe(CN)_6$ erzeugt. Die schwächeren Stellen dieser Membran lassen die anorgan. Salze hindurch, so daß sich an diesen Stellen größere Mengen des kolloiden Nd. bilden. Mit derartigen Membranen wurden sehr befriedigende Resultate erzielt. Bei den Dextrindialyseverss. wurde festgestellt, daß der osmot. Druck nach einer gewissen Zeit zu sinken beginnt, was auf eine sehr langsame Dialyse des Polysaccharids

hindeutet, u. von diesem Moment an errechnen sich vermutlich aus dem osmot. Druck die äußersten Werte des Mol.-Gew. der Dextrine. Bei 3 Verss. wurde für das Dextrin das Mol.-Gew. 5340, 5460 u. 5780 erhalten. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 504—07. 1929. Delft, Univ.)

SCHÖNFELD.

A. A. Schmidt, *Zur Methode der Dialyse*. Vf. verwendet zylindr., durch Zusammenkleben von *Kollodiummembranen* erhaltene zylindr. Hülsen u. beschreibt einen einfachen Kollodiumdialysator zur Dialyse von 500—1000 cem Fl., sowie eine Anordnung für die schnelle Dialyse kleiner Flüssigkeitsmengen, bei der das dialysierende W. vorgewärmt wird. Dialyseverss. an Lsgg. von NaCl, H₂SO₄ u. (NH₄)₂SO₄ ergaben bei Temp.-Erhöhung von 15 auf 50° eine Beschleunigung der Dialyse um 32—80%. (Biochem. Ztschr. 225. 216—26. 28/8. 1930. Leningrad, Militär-Medizin. Akad.) KRÜ.

—, *Methode zur Herstellung von Leitfähigkeitswasser*. Gewöhnliches dest. Wasser wird mit Kaliumdichromat u. Schwefelsäure versetzt u. noch einmal destilliert. Dieses Destillat wird mit alkal. Permanganatlsg. behandelt u. wieder destilliert. Das dabei erhaltene W. läßt man dann durch den beschriebenen u. abgebildeten RIEGEMBALD-Destillierapp. gehen, wodurch man „100⁰/₁₀g. W.“ erhält. (Laboratory 3. 60 bis 61. 1930.)

WINKELMANN.

John Arnold Cranston, *Ein einfacher elektrisch regulierter Thermostat*. Beschreibung eines zweckmäßigen elektr. Thermoregulators. (Journ. chem. Soc., London 1930. 1458—60. Juni. Glasgow, Royal Techn. Coll.)

KRÜGER.

Hellmut Fischer, *Die analytische Bedeutung von Alterungserscheinungen*. Der Alterungsvorgang besteht in einem Übergang von feindispersen in grobdisperse Formen, also in einer Kornvergrößerung. Nach HABER sind die Molekeln bei jungen Gelen völlig regellos angehängt u. ordnen sich erst nach u. nach zu einem Krystallgitter. Die zunehmende Alterung ist zugleich ein fortschreitender Reinigungsprozeß des Nd. von ursprünglich mitgerissenen Fremdstoffen. Künstliche Alterung wird erzielt durch Erhitzen u. dadurch, daß man den Fällungsvorgang mit einer anderen, annähernd gleichzeitig verlaufenden Rk. (Oxydation oder Red.) verbindet. Für die analyt. Chemie sind die genannten Vorgänge wichtig; sie verdienen eine systemat. Unters. (Ztschr. angew. Chem. 43. 919—22. 18/10. 1930. Lab. der Siemenswerke.)

WINKELMANN.

Eugene C. Bingham, *Über die Fluiditätsbestimmung von Wasser als Bezugsnorm*. Ein Komitee — HALSAM, KRAEMER, SHEPPARD, WIGGAM u. BINGHAM — ist zur Unters. der Fluidität von W. als Bezugsnorm gebildet. Es werden die Richtlinien angegeben, nach denen die bereits in der Literatur vorliegenden Messungen auszuwerten sind u. neue angestellt werden sollen. Es wird hierfür die Anwendung der Capillarmethode bei 20° gewählt. Daten, bei denen der wahrscheinliche Fehler 0,2% überschreitet, sind nicht zu verwenden. (Journ. Rheology 1. 433—38. Juli 1930.) BRI.

L. S. Ornstein, D. Vermeulen und E. F. M. van der Held, *Eichung von Standardlampen für relative und absolute Messungen*. Verff. zur Eichung von relativen Standardlichtquellen (mit bekannter spektraler Energieverteilung) u. von absol. Standardlichtquellen (mit für bestimmte Wellenlängen bekannter Intensität). (Journ. opt. Soc. America 20. 573—84. Okt. 1930. Utrecht, Univ. Phys. Lab.)

LESZ.

H. Buckley und F. J. C. Brookes, *Ein neuer Typ eines Spektrophotometers für sichtbares Licht*. Spektralphotometer ohne bewegte opt. Teile mit rotierendem Sektor. (Journ. scient. Instruments 7. 305—17. Okt. 1930. National Physical Labor., Photometry Division.)

LORENZ.

Frank, *Eine wichtige Neuerung in der analytischen Untersuchung mittels ultravioletter Strahlen*. Beschreibung u. Abbildung des Analysenfilteransatzes der HANAUER QUARZLAMPENGESELLSCHAFT, der an jede Quarzlampe paßt u. nur etwa $\frac{1}{10}$ der Analysenlampe kostet. (Chem.-Techn. Rdsch. 45. 841—42. 23/9. 1930. Berlin.) JUNG.

Lassieur, *Elektrometrische Titrations*. Theorie der elektrometr. Titration. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [2] 12. 290—96. 15/10. 1930. Paris, Lab. municipal de la Ville.)

WINKELMANN.

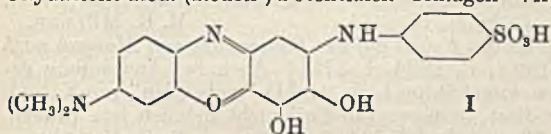
Takayuki Somiya und Shinzaburo Shiraiishi, *Anwendung der Neonglimmlampe zur photometrischen Titration*. Das Licht einer 500- oder 1000-Watt-Wolframlampe passiert die Lsg. u. fällt auf eine 100 Volt-Neonglimmlampe, wobei während der Titration auftretende Farbänderungen oder Trübungen die auf die Lampe fallende Lichtintensität verändern. Nach jedem Zusatz der Standardlsg. wird der photoelektr. Strom mittels Galvanometer abgelesen u. der Endpunkt graph. bestimmt. Anwendbar für Neutralisations-, Fällungs-, Oxydations- u. Reduktionstitrations. Genauigkeit viel größer

als bei den gewöhnlichen Methoden. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **33**, 300B. Aug. 1930. Tokyo Imp. Univ.) KRÜGER.

Julius Grant, *Ein einfacher Rechenschieber für die Umwandlung der Ableitungen elektromotorischer Kräfte und von p_{H} -Werten bei der elektrometrischen Messung der Wasserstoffkonzentration*. Es wird ein Nomogramm beschrieben, das in einfacher Weise die Auswertung der abgelesenen elektromotr. Kräfte zur Best. der p_{H} -Werte ermöglicht sowohl für die H- als auch für die Chinhydronelektrode in Verb. mit jeder Calomelektrode bei jeder Temp. zwischen 18 u. 30°. (Journ. Soc. chem. Ind. **49**. Transact. 302. 11/7. 1930.) JUNG.

A. J. Berry und P. J. Durrant, *Neue Adsorptionsindikatoren für die Argentometrie und ein Vergleich ihrer Empfindlichkeitsgrenzen*. Es wurden Unterss. über die Eignung von Farbstoffen wie *Fluorescein* u. *Safranin* als Indikatoren bei Silbertitrationen angestellt. (Analyst **55**, 613—17. Okt. 1930. Cambridge, Univ.) WINKELMANN.

L. Michaelis und H. Eagle, *Einige Redoxindikatoren*. Zur colorimetr. Best. von Oxydations-Red.- (Redox-) Potentialen schlagen Vff. drei weitere Farbstoffe vor: Das *Gallocyanin*, das *Gallophehin* (I) u. *Brillant-Alizarinblau*. Nach der bekannten Methode von CLARK maßen Vff. die Redoxpotentiale zwischen $p_{\text{H}} = 5$ bis 10 bei 25°. Aus einigen Mes-



sungen bei 35° scheint hervorzugehen, daß der Temp.-Koeffizient nur sehr gering ist. Bzgl. der Einzelheiten vgl. Original. (Journ. biol. Chemistry **87**, 713—27. Juli 1930. Baltimore, JOHN HOPKINS Hospital. New York. ROCKEFELLER-Inst. for Medical Research.) OHLE.

Elemente und anorganische Verbindungen.

N. A. Tananajew und A. K. Babko, *Die maßanalytische Bestimmung der Kieselsäure in Silicaten*. Man schließt das *Silicat* mit K_2CO_3 auf, bringt die Schmelze in eine Platinschale, versetzt mit einem großen Überschuß von Salzsäure u. gibt Ammonfluorid zu. Nach dem Stehen filtriert man den Nd. von *Kaliumsilicofluorid* durch einen paraffinierten Trichter u. wäscht mit gesätt. Lsg. von K_2SiF_6 aus, Filter u. Nd. bringt man in einen kon. Kolben, gibt CaCl_2 zu (um F-Ion niederzuschlagen), erwärmt auf dem Wasserbad u. titriert mit 0,5-n. NaOH . Das Ende der Titration erkennt man entweder an dem Zusammenballen des Nd. oder an der Farbänderung des Methylrots. Man zieht von dem Natronverbrauch den des blinden Vers. ab. Die Best. dauert etwa 3—3½ Stdn. (Ztschr. analyt. Chem. **82**, 145—59. 1930. Kiew, Polytechn. Inst.) WINKELMANN.

H. Riehm, *Systematische Untersuchung der Reaktion des Diphenylbenzidins in schwefelsaurer Lösung mit Nitraten in Gegenwart von Chloriden. Vergleich mit der Diphenylaminreaktion*. (Vgl. C. 1930. II. 2819.) Bei der Oxydation des *Diphenylamins* in schwefelsaurer Lsg. durch Nitrate entsteht zunächst farbloses *Diphenylbenzidin*, aus dem sich dann das blaue holochinoide Imoniumsalz bildet. Die Verss., ob sich die Benzidinverb. zum Nitratnachweis eignet, ergaben, daß die Farbtiefe um so intensiver u. die Farbnuance um so mehr violettblau ist, je höher die Konz. an H_2SO_4 , Nitrat u. Chlorid u. je niedriger sie an *Diphenylbenzidin* ist. Temp.-Erhöhung erhöht die Empfindlichkeit der Rk. Die Haltbarkeit der violettblauen Färbung hängt vor allem von dem Verhältnis von *Diphenylbenzidin* zu Nitrat ab. Im Vergleich zur *Diphenylaminrk.* gibt die *Diphenylbenzidinrk.* bei gleicher Menge Nitrat ungefähr doppelte Farbtiefe. Die Haltbarkeit der violettblauen Farbe ist sehr viel empfindlicher gegen einen Überschuß an *Diphenylbenzidin*. Deswegen erweist sich *Diphenylamin* praktischer zur Rk. auf Nitrate. Nur in den Fällen, in denen erhöhte Empfindlichkeit u. größere Rk.-Geschwindigkeit wünschenswert ist, wendet man besser *Diphenylbenzidin* an. (Ztschr. analyt. Chem. **81**, 439—47. 1930. Stockholm, Nobelinst.) WINKELMANN.

Ant. Jilek und Jan Lukas, *Über die gewichtsanalytische Bestimmung von Aluminium mittels Hydrazincarbonat*. Al-Salze werden mit Hydrazincarbonat als bas. Carbonate quantitativ gefällt u. diese sind leicht zu filtrieren u. zu waschen. Diese Fällung kann zur Trennung von anderen Kationen benutzt werden. (Chemické Listy **24**, 365—69. 10/10. 1930. Prag, Inst. f. analyt. u. Nahrungsmittelchem., čech. Techn. Hochsch.) MAUTNER.

B. J. F. Dorrington und A. M. Ward, *Die gravimetrische Bestimmung von Aluminium, Chrom und Eisen mittels Kaliumcyanat*. Es wurde versucht, RIPANS

Methode zur Best. von *Al* mittels *Kaliumcyanat* (vgl. C. 1927. II. 2389) zu verbessern. (Der Nd. wurde nach dem Stehen über Nacht mit h., schwach alkal. Ammonnitratlsg. gewaschen u. besonders erhitzt.) Es wurden auch regelmäßiger, jedoch noch nicht ganz zufriedenstellende Resultate erhalten. Die ebenfalls von RIPAN (vgl. C. 1928. I. 2973) empfohlene Best. des *Cr* mit *KCNO* wurde ein wenig modifiziert, wodurch Fällungseinschlüsse vermieden u. gut übereinstimmende Werte erhalten werden konnten. Ebenso wie *Al* u. *Cr* kann man nun auch *Fe* durch Fällung mit *KCNO* bestimmen. Es werden 2 Arbeitsvorschriften angegeben, nach denen man die *Fe*-Best. analog wie die *Al*- u. *Cr*-Analysen vornehmen kann. (Analyst 55. 625—28. Okt. 1930. London, John Cass Techn. Inst.)

WINKELMANN.

W. Trzebiatowski, *Die potentiometrische Bestimmung und Trennung von Chrom, Vanadium und Molybdän mit Berücksichtigung der Stahlanalyse.* (Ztschr. analyt. Chem. 82. 45—61. 1930. Lemberg, Techn. Hochschule. — C. 1930. II. 1409.)

ELSTNER.

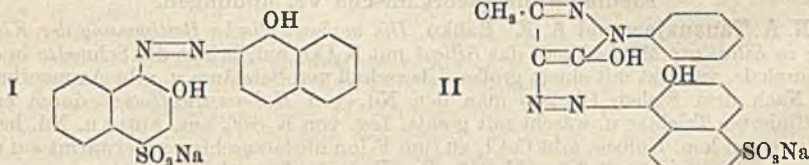
Takayuki Somiya, *Trennung des Mangans von Kobalt durch Ammoniumsulfat.* (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 255 B—56 B. Juli 1930. Tokyo, Univ., Inst. f. techn.-analyt. Chemie. — C. 1930. II. 2414.)

R. K. MÜLLER.

Takayuki Somiya, *Der Einfluß von Kobalt auf die Bestimmung von Mangan nach der Bismulatmethode.* (Vgl. LUNDELL, C. 1924. I. 2722.) Auch bei Anwendung geringerer HNO_3 -Konz. als üblich u. eisgekühlter Lsgg. wird Co^{++} neben Mn^{++} von NaBiO_3 oxydiert, so daß zuverlässige *Mn*-Best. in Ggw. von *Co* nicht möglich ist. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 255 B. Juli 1930.)

R. K. MÜLLER.

Edwin Egegrive, *Über zwei empfindliche Farbnachweise für Kobalt. Eriochromblauschwarz B (G) (I), gibt noch mit 0,0003 mg Co in 1 cem Gesamtvolum Violett färbung; man setzt zu 1 Tropfen der auf Co zu untersuchenden Lsg. 5—10 Tropfen Farbstofflsg. (0,01 g in 50 cem H_2O) u. 1 Tropfen Nitritlsg. (3,5 g NaNO_2 in 100 cem H_2O). In Ggw. von Ni wird die Violettfärbung etwas verzögert. Eine ähnliche Färbung wie Co zeigen*



Cu, V u. *W*. — *Eriochromrot B (G) (II)*, gibt in ähnlicher Weise eine Orangefärbung. Man nimmt hierzu am besten nur 1—2 Tropfen Nitritlsg. Das Reagens spricht noch auf 0,0002 mg *Co* an. Chromi- u. Vanadation geben vorübergehende Orangefärbung. Das Reagens eignet sich zum Nachweis von *Co* nach erfolgter Abscheidung des *Ni*. (Ztschr. analyt. Chem. 82. 150—54. 1930. Riga, Univ.)

WINKELMANN.

Jacob Papish und Donald A. Holt, *Indium I. Nachweis und Abschätzung des Indiums durch das Bogenspektrum.* Vff. beschreiben ein kurzes Verf. der Bogenspektrographie u. die qualitative u. quantitative Best. von *In* nach dieser Methode. Die spektrograph. Abschätzung von *In* wird nach einem chem. Verf. nachgeprüft. (Ztschr. anorg. allg. Chem. 192. 90—96. 1/9. 1930.)

ASCHERMANN.

M. J. Golse, *Volumetrische Bestimmungsmethode, die auf sehr kleine Mengen Silber anwendbar ist, beruhend auf der Fällung dieses Metalls durch verdünnte Lösungen von Quecksilberjodid.* (Bull. Soc. chim. France [4] 47. 760—68. Juli 1930. — C. 1930. II. 2677.)

HERTER.

Pulin Bihari Sarkar und Benoy Krishna Datta-Ray, *Eine neue gravimetrische Methode für die Bestimmung von Nickel, Kobalt und Cadmium.* *Ni, Co* u. *Cd* kann man quantitativ fällen, wenn man ihre Lsgg. mit *Ammonthiocyanat* u. *Hydrazinhydrat* behandelt. Es entsteht fleischfarbencs, kryst. *Kobalthiocyanathydrazin*, $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$, bzw. farbloses kryst. *Cadmiumthiocyanathydrazin*, $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$, bzw. *Nickelthiocyanathydrazin*, von der gleichen Zus. als feiner blauvioletter Nd. Wichtig ist das richtige Auswaschen der Ndd., welches genau beschrieben wird. Die Best. ist noch bei etwa 10^{-5} g Metall in 1 cem Lsg. möglich. (Journ. Indian chem. Soc. 7. 251—58. März 1930.)

WINKELMANN.

E. Rother und G. Jander, *Die maßanalytische Bestimmung einiger seltener Metalle mittels der visuellen Leitfähigkeitstitation.* Es werden konduktometr. Titrationsverff. für *Mo, Th* u. *W* beschrieben. *Mo* wurde mit *Pb*-Lsg. gefällt. Zur *Tl*-Best. wurden die Chromat- u. Jodidfällung verwandt, die schon bei Zimmertemp. genügend schnell

verlaufen, so daß sich die Titration in kurzer Zeit ausführen ließ. Zur Titration des W, für welches noch kein genaues maßanalyt. Verf. existiert, wurde 0,199-mol. Bleinitrat-lsg. benutzt. (Ztschr. angew. Chem. 48. 930—33. 18/10. 1930. Göttingen, Univ.) WINK.

Organische Substanzen.

Juan A. Sanchez, *Neues Verfahren zur organischen Elementaranalyse*. VI. hat eine neue Best. für C in organ. Verb. ausgearbeitet. Prinzip: Die Substanz wird mit KMnO_4 u. Bimsstein in einem zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt, wobei sie völlig verbrennt. Das Röhrchen wird dann durch heftiges Schütteln in einem starkwandigen Gefäß, das CO_2 -freie NaOH enthält, zerschlagen. Dann wird durch Ansäuern u. Destillieren das CO_2 in ein bekanntes Volumen von CO_2 -freier $\frac{1}{10}$ -n. NaOH übergetrieben. $\text{CO}_3^{''}$ wird mit BaCl_2 ausgefällt. Die Abnahme an Alkali wird titrimetr. bestimmt. Die genaue Ausführung des Verf. wird beschrieben. Es werden Beleganalysen angeführt. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquímica 19. 197—208. Mai 1930. Buenos-Aires, Med. Fak., Lab. f. analyt. Chem. d. Arzneimittel.) WILLST.

N. Klatschin, *Über die Anwendung von Kupferrohren bei der organischen Elementaranalyse*. Kupferrohre in der Größe der gewöhnlichen Glasverbrennungsrohre ließen sich sehr gut zur Elementaranalyse verwenden. Man kann in ihnen den Verbrennungsvorgang nicht beobachten, hat aber die Möglichkeit, viel schneller u. stärker erhitzen zu können, so daß man Zeit spart u. die Verbrennung immer vollständig ist. An den Enden des Rohres befinden sich angelötete Wasserkästen, deren Inhalt bei der Analyse ins Sieden kommt. Infolgedessen herrscht an den äußersten Rohrenden eine konstante Temp. von etwa 90° , welche für die Gummistopfen zuträglich ist u. eine W.-Kondensation an ihnen verhindert. Als Universalfüllung hat sich folgende Beschickung bewährt: Das Rohr wird mit einer 35 cm langen Schicht von drahtförmigem Kupferoxyd gefüllt. Auf diese folgt *Bimssteinbleichromat*, welches zum Teil schon etwas außerhalb des Ofens liegen kann. Endlich beginnt eine Füllung mit *Asbest*, der mit *Bleidioryd* u. molekularem Silber vermischt ist. Das Ende des Rohres, in das das Schiffchen eingesetzt wird, bleibt 40 cm frei, so daß die Mitte des Schiffchens etwa 18 cm in den Ofen geschoben wird. Es werden Analysen von *Rohrzucker*, *Schwefelkohlenstoff* u. schwefelreichem *Benzin* angegeben. (Ztschr. analyt. Chem. 82. 133—44. 1930. Freiberg, Bergakademie.) WINK.

Franz Vieböck und **Adolf Schwappach**, *Eine neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung der Methoxyl- und Äthoxylgruppe*. Um das bei der Methoxylbest. nach ZEISEL entstehende Alkyljodid in Jod-Ion überzuführen u. letzteres zu Jodsäure zu oxydieren, wobei als Zwischenkörper ein Jodidbromid u. Bromjod vermutet werden, wird als Absorptionsfl. eine Lsg. von Br in Eg. unter Zusatz von etwas Na- oder K-Acetat verwendet. Die gebildete Jodsäure wird nach Zugabe von KJ mit Thioisulfat bestimmt. Die Vorteile des Verf. sind sehr starke Herabsetzung der Einwaage, Ersparnis an HJ u. Unempfindlichkeit der Absorptionsfl. gegen H_2S u. Phosphorwasserstoff. Genaue Beschreibung der Ausführung u. Abb. des App. (im wesentlichen dem von STRITAR angegebenen nachgebildet), sowie Beleganalysen für OCH_3 - u. OC_2H_5 -Bestst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2818—23. 12/11. 1930. Wien, Pharmaz.-chem. Univ.-Lab.) HELLR.

Bordas und **Roelens**, *Alkoholometrische Korrekturen für Temperaturen unter 0°* . (Ann. Office Nat. Combustibles liquides 5. 325—54. März/April 1930. — C. 1930. II. 1101.) HOSCH.

H. W. Underwood jr., **O. L. Baril** und **G. C. Toone**, *Darstellung von festen Derivaten zur Identifizierung von Äthern*. Kleine Mengen von *Diäthyl*-, *Di-n-propyl*-, *Diisopropyl*-, *Di-n-butyl*-, *Diisobutyl*-, *Di-n-amyl*-, *Diisoamyl*- u. *Di-n-hexyläther* wurden in die entsprechenden 3,5-Dinitrobenzoate umgewandelt durch Behandeln von 1 ccm des Äthers mit 0,5 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Ggw. von 0,1—0,15 g feingepulvertem wasserfreiem ZnCl_2 in einem trockenen 7,6 cm-Reagensrohr auf dem Ölbad unter leichtem Rückfluß (1 Stde.). Die nach dem Aufarbeiten in einer Menge von 0,1—0,15 g erhaltenen 3,5-Dinitrobenzoesäurealkylester waren aus CCl_4 umkristallisiert worden u. zeigten folgende Schmelzpunkte: *Äthylester*, F. 92 — 93° , *n-Propylester*, F. $73,5$ bis 74° ; *Isopropylester*, F. 120 — 121° ; *n-Butylester*, F. 62 — 63° , *Isobutylester*, F. $84,5$ bis $85,5^\circ$, *n-Amylester*, F. 42 — 43° , *Isamylester*, F. 60 — 61° , *n-Hexylester*, F. $54,5$ — $55,5^\circ$.

Zur Identifizierung von *Anisol* u. *Phenetol* eignen sich am besten *4'-Nitro-4-methoxybenzophenon*, F. $120,5$ — 121° , u. *4'-Nitro-4-äthoxybenzophenon*, F. $110,5$ — 111° , die beim Behandeln von 1 ccm des Äthers mit 0,8 g p-Nitrobenzoylchlorid in Ggw. von 1 ccm CS_2 u. 0,1 g wasserfreiem AlCl_3 ($\frac{1}{2}$ Stde. leichtes Rückflußkochen auf dem Ölbad) erhalten wurden. — Durch Behandeln kleiner Mengen *aromat. Äther* mit Brom

konnten kristallin. Bromderiv. leicht erhalten werden. So entstand aus *o*-Kresylmethyläther der *Monobrom-o-kresylmethyläther*, C_8H_9OBr , Platten aus A., F. 63—64°; aus *Guajacol* das *Tribromguajacol*, Nadeln aus A., F. 115,5—116°; aus *Veratrol* das *Dibromveratrol*, Prismen aus A., F. 92—92,9°; aus *Resorcindimethyläther* der *Dibromresorcindimethyläther*, Nadeln aus A., F. 140—141°; aus *Hydrochinondimethyläther* der *Dibromhydrochinondimethyläther*, Nadeln aus Eg., F. 142°; aus *Anethol* das *Monobromanetholdibromid*, Nadeln aus PAe., F. 107,6—108°; aus *Safrol* das *Tribromsafrol-dibromid*, Nadeln aus Bzl., F. 169—170°; aus *Isosafrol* das *Monobromisosafrol-dibromid*, Nadeln aus PAe., F. 109°; aus *Eugenolmethyläther* das *Monobrom-eugenolmethyläther-dibromid*, Nadeln aus A., F. 77,5—78°; aus *Isoeugenolmethyläther* das *Isoeugenolmethyläther-dibromid*, Platten aus A., F. 101—101,5°; aus *Diphenyläther* der *Dibromdiphenyläther*, Blättchen aus A., F. 54—55°; aus *Dibenzyläther* der *Dibromdibenzyläther*, $C_{14}H_{12}OBr_2$, Platten aus A., F. 107—108°; aus α -*Naphthylmethyläther* der *Monobrom- α -naphthylmethyläther*, $C_{11}H_9OBr$, Nadeln aus A., F. 46°; aus β -*Naphthylmethyläther* der *Monobrom- β -naphthylmethyläther*, $C_{11}H_9OBr$, Platten aus PAc., F. 62—63°; aus α -*Naphthyläthyläther* der *4-Brom-1-naphthyläthyläther*, Prismen aus A., F. 47,8° u. aus β -*Naphthyläthyläther* der *1-Brom-2-naphthyläthyläther*, Platten aus PAe., F. 66,1°. — Die Oxydation von je 0,5 g von *p*-Kresylmethyl-, *p*-Kresyläthyl- u. *o*-Kresyläthyläther mit $K_2Cr_2O_7$ u. wss. H_2SO_4 (Rückfluß) lieferte *Anissäure*, F. 183,9°, *p*-*Äthoxybenzoesäure*, F. 195,2—195,5° bzw. *o*-*Äthoxybenzoesäure*, F. 19—19,5°. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 4087—92. Okt. 1930. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.) BEHRLE.

Juan A. Sánchez, *Analytisch-funktionelle Untersuchung des Tyrosins*. Gibt man zu 10—20 mg Tyrosin zwei Tropfen konz. HCl u. zwei Tropfen 10%ig. $NaNO_2$ -Lsg., so erhält man eine orangefarbene Färbung. Beim Zusatz von etwas Zn verschwindet diese. Gibt man zu der filtrierten Lsg. nochmals einen Tropfen $NaNO_2$ u. danach etwas von einer alkal. Lsg. von 10 mg Resorcin in 1 ccm W., so erhält man eine intensiv rote Färbung. Vf. führt die Rk. darauf zurück, daß zuerst das Tyrosin nitrosiert wird, dann wird die Nitrosogruppe reduziert, die so entstandene Aromat. Aminogruppe wird diazotiert u. gekuppelt. — Das Nitrosotyrosin wäre als Indicator für die Alkalimetrie geeignet (sauer farblos, alkal. intensiv gelb). — Tyrosin gibt mit Diazobenzol-sulfosäure u. mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid rote Farbstoffe. — Das Sulfotitan-reagens des Vfs. liefert eine orange Färbung, die auf Zusatz von W. verschwindet. — Durch Erwärmen mit NaOCl wird Tyrosin zu *p*-Oxyphenyläthanal abgebaut. — Die Rkk. von MILLON, von PIRIA, von DENIGES u. die Fällung mit ammoniakal. Pb-Subacetat werden kurz besprochen. (*Semana médica* 37. 1579—81. 19/6. 1930. Buenos-Aires, Med. Fak., Lab. f. analyt. Chem. d. Arzneimittel.) WILLSTAEDT.

Juan A. Sánchez, *Neue und empfindliche Farbreaktion auf Harnstoff*. Vf. hat eine empfindliche Farbrk. aufgefunden, die Harnstoff nach Einw. von Phenylhydrazin mit Vanillin-HCl gibt. Er führt die Rk. auf die Bldg. einer Verb. $CO < (NH-NH-C_6H_5)_2$ zurück, die mit Vanillin-HCl die Färbung liefert. Die Rk. wird, wenn auch etwas schwächer, von Methyl- u. Äthylurethan, von Barbitursäure u. Veronal gegeben. Ebenso gibt sie das Cryogenin (*m*-Benzamidemicarbazid) u. das Maretin (*m*-Tolylsemicarbazid). Ausführung: 3 Tropfen der zu prüfenden Lsg. werden mit 5 Tropfen $1\frac{1}{2}\%$ ig. wss. Phenylhydrazinchlorhydratlsg. versetzt. Dann dampft man im Glycerinbad bei höchstens 120° bis gerade zur Trockne ein. Dann genau 5 Minuten auf 160—170° erhitzen. Abkühlen. 10 Tropfen Vanillin-HCl (0,5 g Vanillin in 100 ccm HCl) zugeben. Rotfärbung. (*Semana médica* 37. 1484—85. 12/6. 1930. Buenos-Aires, Mediz. Fak., Lab. f. analyt. Chem. d. Arzneimittel.) WILLSTAEDT.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

J. Casares und R. Casares, *Über den qualitativen Nachweis des Fluors in den Knochen*. Um den Nachweis von F in Knochenaschen sicherer zu gestalten, als es bisher ist, schlagen Vff. folgende Rk. vor. Man mischt innig ca. 1,5 g Knochenasche, 0,1—0,2 g Ag_2SO_4 u. etwa die Hälfte des Volumens dieser Stoffe an Glaspulver. Das Gemisch übergießt man in einem Porzellangefäß mit soviel konz. H_2SO_4 , daß ein dünner Brei entsteht u. bedeckt das Gefäß sofort mit einer Glasplatte, an deren Unterseite ein Tropfen einer mit Essigsäure angesäuerten Ba-Acetatlg. hängt. Wenn F vorhanden ist, so bilden sich nach einiger Zeit die charakterist. Krystalle des Ba-Silicofluorids. Die Rk. ermöglicht auch den Nachweis von F-Mengen unterhalb 1 mg. (*Anales Soc. Espanola Fisica Quim.* 28. 910—15. 15/8. 1930. Madrid, Junta para ampliacion de estudios. Lab. f. analyt. Chem. u. Pharm. Fak.) WILLSTAEDT.

C. E. Jenkins, *Ein Hämoglobinometer*. Der App., der auf dem Prinzip des Photometers beruht, eignet sich für genaue, schnelle Serienverss. (Brit. Journ. exp. Pathology 11. 261—66. Aug. 1930. Salford Royal Hospital, Pathological Department.) ENGEL.

O. Mühlbock und **C. Kaufmann**, *Eine gravimetrische Cholesterinbestimmungsmethode für klinische Untersuchungszwecke*. Best. von Cholesterin u. Cholesterinester im Blut u. Serum mit der Digitoninmethode. (Klin. Wchschr. 9. 2019. 25/10. 1930. Berlin, Univ. Frauenklin. Charité.) WADEHN.

John Allardyce, *Bestimmung von Cholesterin im Blut*. Sowohl Filtrierpapier wie Baumwollwatte erwiesen sich ungeeignet zum Aufsaugen von Blutproben, welche zur Cholesterinbest. getrocknet werden müssen, da die nachfolgende Extraktion des Cholesterins mit Chlf. unvollständig war. Bessere — höhere — Resultate wurden erhalten, wenn das Blut mit gebranntem Gips gemischt u. mit Chlf. extrahiert wurde. (Canadian Journ. Res. 3. 115—19. Aug. 1930. Vancouver, Univ. British Columbia.) GÜ.

Mark R. Everett, *Zuckerbestimmung in Blut*. I. *Beobachtungen an Benedicts alkalischer Kupferlösung*. Die BENEDICT-Methode (vgl. C. 1925. II. 843) gibt keine richtigen Blutzuckerwerte. Anwendung von 4 ccm FOLINS Molybdänsäurelg. (vgl. C. 1926. I. 3419) wird als eine brauchbare Modifikation der Methode von BENEDICT betrachtet. (Journ. biol. Chemistry 82. 369—76. 1929. Oklahoma. Univ. Medizin. Schule.) SCHÖNFELD.

Stanley R. Benedict, *Zuckerbestimmung in Blut*. Aus der Kritik EVERETTS der Methode des Vfs. zur Blutzuckerbest. (vgl. vorst. Ref.) folgt nur, daß seine Beobachtungen über die Änderungen der Cu-Lsg. BENEDICTS beim Stehen ebensogut für die meisten colorimetr. Zuckerbest.-Methoden gelten. (Journ. biol. Chemistry 83. 165 bis 168. 1929. New York. Cornell Univ.) SCHÖNFELD.

Mark R. Everett, *Totalzucker von Blut und Harn*. III. *Die reduzierende Wirkung von Glutathion*. (II. vgl. C. 1929. II. 445.) Vf. bestimmt das Red.-Vermögen von Glutathion vor u. nach der Hydrolyse mit Hilfe der Methoden von FOLIN-WU, FOLIN, BENEDICT u. SUMNER zu 21, 11, 3 u. ca. 1% des Red.-Vermögens der Glucose. Auch in Ggw. von Glucose erfahren diese Zahlen keine merkliche Änderung. Als wesentliches Ergebnis ist hervorzuheben, daß durch die Säurehydrolyse das Red.-Vermögen des Glutathions nicht merklich verändert wird. Der Red.-Überschuß von Blut u. Harn über das Red.-Vermögen der darin enthaltenen Glucose ist also nicht oder wenigstens nicht allein auf die Anwesenheit von Glutathion zurückzuführen. Die Zn-Fällung der Proteine nach SOMOGYI entfernt auch das gesamte zugefügte Glutathion u. außerdem Substanzen, welche einen Teil des hydrolysierbaren Blutzuckers ausmachen. (Journ. biol. Chemistry 87. 761—65. Juli 1930. Oklahoma, Univ.) OHLE.

E. van Meensel, *Fehlerquellen bei Harnanalysen*. Der Harn ist in durchaus sauberen Gefäßen, für bakteriolog. Unterss. unter sterilen Bedingungen, zu sammeln. — Dem Analytiker ist mitzuteilen, welche Medikamente (auch äußerlich!) angewandt sind. — Die Best. von Eiweiß nach ESBACH ist zu verwerfen; wirklich genaue Resultate gibt nur das gravimetr. Verf. — Wegen der reduzierenden Wrkg. von Uraten, Glucuronsäuren usw. ist FEHLINGS Reagens nur bei 70°, nicht bei 100° anzuwenden. — Verwendet man zur Prüfung nach FEHLING den zur Prüfung auf Eiweiß mit Eg. angesäuerten Harn, so rufen bis zu 4%₀₀ Glucose keine Red. hervor. (Journ. Pharmac. Belg. 12. 845—47. 21/9. 1930. Brüssel.) HERTER.

W. Biehler, *Der C/N-Quotient sowie eine einfache Methode der Kohlenstoffbestimmung*. Prinzip: Nasse Oxydation mit K-Persulfat nach FRANZ u. LUTZE (C. 1924. II. 215) u., da Verbrennung von Kohlehydraten hierbei unvollständig, Zugabe von Ag als Katalysator oder noch besser von Hg(NO₃)₂. 3—5 ccm Urin auf 50 ccm mit W. aufgefüllt, 10 g K-Persulfat u. 1 Krystall Hg(NO₃)₂ zugesetzt, 15 Min. auf 70° erwärmt. Vorschaltung einer Flasche, durch die CO₂-freie Luft in Verbrennungskölbchen gesaugt wird; dieser mit Kühler armiert. Luftstrom passiert eine Vorlage mit Brechweinsteinlg. u. 2 weitere mit bekannten Ba(OH₂)-Mengen. (KNOLL'S Mitt. für Ärzte 1929. 3 Seiten. Sep.) OPPENHEIMER.

W. A. Gersdorff, *Eine Methode zur Toxizitätsbestimmung unter Benutzung von Goldfischen*. Zur Unters. von Giftwrkkg. an Fischen eignet sich am besten der Goldfisch, Carassius auratus. Die Fische müssen von möglichst gleicher Größe sein, u. sämtliche Verss. müssen bei derselben Temp. ausgeführt werden, bei der die Tiere normalerweise leben. Man bestimmt die Zeit, die für verschiedene Giftkonz. bis zum Eintritt des Todes verstreicht. Für jede Best. bei einer bestimmten Konz. sind mindestens 10 Fische zu benutzen. Die Auswertung der gefundenen Zahlen erfolgt auf

graph. Wege nach der Methode von POWERS. Nach diesem Verf. bestimmen Vff. die Toxizität des Rotenons zu 4 Toxizitätseinheiten. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3440—45. Aug. 1930. Washington, Bureau of Chemistry and Soils.) OHLER.

O. Muck, *Der Nachweis einer Angiopathia saturnina mit Hilfe des Adrenalinsondenversuchs*. Bleivergiftung u. beginnende Bleivergiftung lassen sich durch den Adrenalinsondenvers. leicht nachweisen. Die Schleimhaut der Nasenmuschel mit Adrenalinlg. (1:1000) pinseln u. die Schleimhaut 1—3-mal mit Sondenknopf bestreichen; in pathol. Fällen grenzt sich nach 1—2 Min. an der mechan. gereizten Stelle ein weißer Streifen ab. (Arch. Gewerbepathologie u. Gewerbehygiene 1. 569—73. 13/9. 1930. Essen.) WAD.

A. Sartori, *Quecksilberoxycyanidvergiftung*. Es wird über einen Nachweis einer Hg-Verb. in einer bereits stark verwesten Leiche nach dem Verf. von LUDWIG u. JANNASCH (vgl. SARTORI, C. 1930. II. 775) berichtet. (Chem.-Ztg. 54. 813—14. 18/10. 1930. Breslau.) JUNG.

Walter Meyer, *Ein Beitrag zur Untersuchung von Oleum Ricini, D.A.B. 6*. Auf Grund von Unters. von Handelsproben macht Vf. darauf aufmerksam, daß Ricinusöl unbedingt das vom Arzneibuch geforderte Verh. beim Abkühlen — Abscheidung kristalliner Flocken bei 0°, Bldg. einer butterartigen M. bei weiterem Abkühlen — zeigen muß. Für wichtig hält er, daß w. W. nach dem Schütteln mit dem gleichen Vol. Ricinusöl nicht sauer reagieren darf. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 70. 586. 14/10. 1930.) HERTER.

Y. D. Hsu, *Vergleich von Methoden zur Gehaltsbestimmung von chinesischer Ephedra*. Das Verf. der U. S. P. zur Best. von Belladonnaalkaloiden u. ein Kalk-NH₃-Verf. in verschiedenen Ausführungsformen wurden zur Best. der Alkaloide in Ephedra angewandt. Die Resultate waren sehr verschieden, die besten Werte gab folgende Vorschrift: 20 g Ephedrapulver werden mit 10 g frisch gelöschtem Kalk gemischt, mit 50 cem W. gleichmäßig durchfeuchtet u. 15 Min. stehen gelassen. Dann gibt man allmählich eine Lsg. von 2 g NH₄Cl in 30 g W. u. 70 g A. hinzu, maceriert 12 Stdn., perkoliert mit 600 cem 50%ig. A., befreit das Perkolat auf dem Wasserbad vom A., schüttelt mit Chlf. aus, verdampft, nimmt den Rückstand in etwas neutralisiertem A. auf u. titriert mit 0,1-n. HCl, Methylrot als Indicator. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 19. 817—20. Aug. 1930. Tangku [Nordchina], Golden Sea Chem. u. Industr. Forsch.-Inst.) HERTER.

Louis Maricq, *Die potentiometrische Bestimmung der Alkaloide mit Hilfe von Kaliumquecksilberjodid*. (Vgl. C. 1929. II. 1951.) Das i. c. beschriebene Verf. ist auch auf Codein, Narcotin, Strychnin, Brucin, Cocain u. Chinin anwendbar. Die Ndd. haben die theoret. Zus., der mittlere Fehler beträgt durchschnittlich 1% bei einer Alkaloidmenge von 5—30 mg. (Bull. Soc. chim. Belg. 38. 426—34. Dez. 1929. Brüssel, Univ., Pharmaz. Inst., Lab. f. analyt. Chem.) HERTER.

E. B. R. Prideaux und **F. T. Winfield**, *Die Bestimmung von Chinin, Cinchonin und Cinchonidin mit der Chinhydronelektrode und die Wahl der Endpunkte bei Alkaloidtitrationen*. Elektrometr. Titration verschiedener konz. Lsgg. der 3 Alkaloide mit HCl unter Benutzung der Chinhydronelektrode. Die Titrationsexponenten von Chinin, Cinchonin u. Cinchonidin in 0,10—0,05-mol. Lsgg. liegen zwischen 6,2 u. 6,4, so daß p-Nitrophenol u. Bromkresolpurpur als Indicatoren angebracht sind. Bei 0,10—0,05-mol. Chinin u. Cinchonidin sollte auch Bromthymolblau möglich sein. 0,002-mol. Cinchonin sollte mit Äthylrot u. 0,002-mol. Cinchonidin mit Methylrot u. Äthylrot titrierbar sein. (Analyst 55. 561—65. Sept. 1930. Nottingham, Univ.) KRÜGER.

Juan A. Sánchez, *Colorimetrische Mikrobestimmung der Morphinsalze*. Morphin u. seine Salze geben mit WAVELETS Reagens einen reichlichen Nd., der von NH₃ mit blauer Farbe gel. wird. Die Intensität der Farbe ist der Menge des Morphins streng proportional. Die Rk. kann also zur colorimetr. Best. verwendet werden. — Da das phenol. Hydroxyl des Morphins für die Rk. verantwortlich ist, geben Codein, Dionin, Heroin u. Peronin die Rk. nicht. (Semana médica 37. 333—34. 31/7. 1930. Buenos-Aires, Mediz. Fak., Lab. f. analyt. Chem. d. Arzneimittel.) WILLSTAEDT.

Philip W. Schmitt, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Theophyllin und Äthylendiamintheophyllin*. Da Theophyllin ein unl. Ag-Salz bildet, kann es ebenso wie Theobromin mit AgNO₃ titriert werden. Das Verf. versagt aber bei Äthylendiamintheophyllin (Euphyllin), da auch Äthylendiamin mit AgNO₃ reagiert. Hier hilft Verwendung von ammoniakal. AgCl. — 12 g AgNO₃ werden in 300—400 cem W. gel., mit etwas HNO₃ u. dann mit genügend NH₄Cl versetzt. Man wäscht durch 3—4-maliges Dekantieren, löst den Nd. in 300 cem W. u. 90 cem 28%ig. NH₃, verd. zu 1 l u. filtriert. Zur Einstellung des Reagenses säuert man 50 cem an u. bringt das ausgeschiedene AgCl

zur Wägung. Zur Analyse löst man 0,1 g Theophyllin in 2,5 ccm verd. NH_3 oder 0,12 ccm Euphyllin in W. u. bringt auf ca. 20 ccm. Zu der auf 60—65° erwärmten Lsg. gibt man 50 ccm Reagens u. läßt das Gemisch 30 Min. im Wasserbad bei 60—65° stehen. Nach dem Abkühlen filtriert man u. bringt das Filtrat auf 100 ccm. In 40 ccm davon bestimmt man das nicht verbrauchte Ag. Verbrauches Ag. 1,6693 = Theophyllin. Zur Best. des Äthylendiamins ermittelt man nach KJELDAHL den gesamten N u. subtrahiert den sich nach der Titration für Theophyllin errechnenden. Die Methode gibt gute Werte, Theobromin u. Coffein stören nicht. (Journ. Amer. pharm. Assoc. 19. 821—25. Aug. 1930. Chicago, G. D. SEARLE & Co.)

HERTER.

Johannes Hoppe, München, *Reagensglas mit sackartigem Ansatz*, insbesondere für die Untersuchung auf Gase, dad. gek., daß der zur Aufnahme von Reagensstoffen dienende sackartige Ansatz im oberen Teile, nahe der Öffnung des Glases angeordnet und mit einer nach außen mündenden, feinen Öffnung versehen ist, durch die die gebildeten Gase entweichen können. (D. R. P. 507 859 Kl. 421 vom 18/11. 1927, ausg. 15/9. 1930.)

GEISZLER.

Schalwa Zinzadze, Breslau, *Laboratoriums-Extraktionsapparat*, bei welchem das verdampfte Lösungsm. nach Wiederverflüssigung in einem Kühler dem darunter befindlichen Extraktionsgefäß auf dem Wege über einen mit einem Dreivegehahn versehenen Sammelbehälter zufließt, dad. gek., daß in an sich bekannter Weise der Sammelbehälter als Ringraum ausgebildet ist, dessen mittleren Leerraum das verdampfte Lösungsm. auf dem Wege zum Kühler durchströmt. — Durch die Anordnung sollen Wärmeverluste infolge der Kühlung der Steigeleitung für die zu kondensierenden Dämpfe durch die Außenluft vermieden werden. (D. R. P. 507 360 Kl. 421 vom 19/1. 1929, ausg. 16/9. 1930.)

GEISZLER.

Oskar Herstad, Eitheim, Norwegen, *Gerät zur Bestimmung des Randwinkels von Flüssigkeiten durch optische Winkelmessung*, gek. durch einen getrennt von einer feststehenden Visiervorr. schwenkbaren Arm mit Lichtquelle, in dessen Drehachse der Rand des zu untersuchenden Flüssigkeitstropfens auf einer verstellbaren Unterlage gebracht wird und dessen Winkeleinrichtung an einer Gradeinteilung die Ablesung des doppelten Randwinkels gestattet. — Ein Drehen der Unterlage des Tropfens u. die damit verbundene Gefahr einer Fortbewegung desselben soll vermieden werden. (D. R. P. 507 358 Kl. 421 vom 19/12. 1926, ausg. 18/9. 1930.)

GEISZLER.

Albert Wolff, Berlin, *Verfahren zum Anzeigen von Kohlenoxyd in Gasmischungen*, bei welchem das zu untersuchende Gasmisch durch oder über erhitztes J_2O_5 geleitet u. dann in ein Reagensmittel geführt wird, das das bei Vorhandensein von CO im Gasmisch gebildete freie J anzeigt, dad. gek., daß man dem J_2O_5 einen die Reaktionstemp. herabsetzenden Katalysator, wie z. B. Platinschwamm, zusetzt. — Die Umsetzung mit CO erfolgt schon bei etwa 100°, so daß Dampf zur Erhitzung verwendet werden kann. (D. R. P. 507 462 Kl. 421 vom 15/1. 1927, ausg. 17/9. 1930.)

GEISZLER.

Quantitative Analyse. Tl. 2. Leipzig: Joh. Ambr. Barth 1930. kl. 8°. = Breitensteins Repetitorien. Nr. 37 b. 5. Gewichts-Analyse. 4., neubearb. Aufl. von Ernst Ober. (85 S.) nn. M. 3.—: Pp. nn. M. 3.80.

William Briggs and H. W. Bausor, *Elementary quantitative analysis*. Rev. by D. R. Snellgrove. 2nd ed. London: Univ. Tutorial Pr. 1930. (133 S.) 8°. 3 s.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

V. Kubelka, *Über die Emulsionen und ihre industrielle Anwendung*. Vortrag über Eigg., Prüfung u. Verwendung verschiedener Emulsionen. (Chemické Listy 24. 325 bis 334. 354—57. 372—74. 10/10. 1930.)

MAUTNER.

A. Hock, *Die Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel (Brégeatverfahren)*. Bericht über die Vorzüge der Absorption mit Kresol oder Tetralin nach BRÉGEAT, deren Anwendung in verschiedenen Industriezweigen (Celluloid-, Film-, Kautschuk-, Kunstleder-, Kunstseide-, Pulverfabrikation) u. zur Gewinnung von Edelgasbn. In der Diskussion wird darauf hingewiesen, daß in letzterem Verf. trotz der großen Vorzüge der Tetralinabsorption die Verwendung von akt. Kohle aus wirtschaftlichen Gründen vorteilhafter sei, daß vor allem die Waschlverluste bei Anwendung so flüchtiger

Lösungsmm. zu hoch seien. (Trans. Institution chem. Engineers 7. 118—26. 1929.)

R. K. MÜLLER.

Raoul Pictet, *Kälterzeugung mittels schwefliger Säure*. Allgemeiner Überblick u. Beschreibung einer Anlage zur Eiszerzeugung. (Recherches et Inventions 11. 226—28. Juli 1930. Paris.)

SIEBERT.

Douane, *Eiszerstellung mittels Methylchlorid*. Überblick über die Verwendung von CH_3Cl als kälteerzeugendes Mittel u. Beschreibung einer mit CH_3Cl arbeitenden Eismaschine nach DOUANE. (Recherches et Inventions 11. 223—25. Juli 1930. Paris, Etabl. Desaulle.)

SIEBERT.

K. Linge, *Wärmeübergangszahlen wässriger Lösungen von Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium und Reinhartin bei turbulenter Strömung in Röhren*. Tabellen u. Kurven, Einzelheiten im Original. (Ztschr. ges. Kälte-Ind. 37. 194—96. Okt. 1930. Karlsruhe, Techn. Hochschule.)

GROSZFELD.

Henry Blumenberg jr., Los Angeles, Californien. *Filtermaterial*. Ein zum Reinigen, Geruchlosmachen, zur Oxydation usw. dienendes Filtermaterial besteht aus ZnSO_4 , $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ u. einem inerten Stoff, wie Diatomeenerde. Das Material eignet sich u. a. zur Behandlung von Mineralöldestillaten sowie zur Reinigung von W. u. Abwasser. (A. P. 1 777 546 vom 10/8. 1927, ausg. 7/10. 1930.)

DREWS.

A. N. Iwanow, U. S. S. R., *Verfahren und Vorrichtung zur Anreicherung der Luft mit Sauerstoff*. Eine mit Luft gesätt. Fl., die die Eig. besitzt, O_2 im höheren Maße als N_2 zu absorbieren, wird in ein feststehendes, mit Kühlung versehenes Gefäß geleitet. In dem feststehenden Gefäß befindet sich eine rotierende Trommel, in der Öffnungen angeordnet sind. In der Trommel entstehen durch die Zentrifugalkraft verschiedene Drucke, die an der Achse am niedrigsten sind. Dadurch wird an der Achse eine sauerstoffreichere Luft aus der Fl. ausgeschieden u. über Kanäle durch die hohle Achse abgeführt. Die Arbeitsweise ist an Hand einer Zeichnung erläutert. (Russ. P. 7803 vom 17/4. 1920, ausg. 28/2. 1929.)

RICHTER.

Soc. l'Air Liquide Soc. an. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, *Trennen von Gasen durch Kühlen und Verflüssigen*. Die Verflüssigungsanlage enthält zwei Wärmeaustauscher, von denen immer einer in Betrieb ist, während der andere aufgetaut wird, indem man die Gesamtmenge oder einen Teil der zerlegten aus dem anderen Austauscher entweichenden Gase, gegebenenfalls angewärmt, hindurchleitet u. zwar entgegengesetzt zu der n. Strömungsrichtung der Gase. (F. P. 687 479 vom 15/3. 1929, ausg. 8/8. 1930.)

DREWS.

L'Air Liquide Soc. An. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, *Trennen von Gasgemischen durch Verflüssigung*. Das abgetrennte unter Druck stehende sehr k. Gas fließt im Gegenstrom zu den einströmenden Frischgasen, die noch weiter, z. B. durch Expansion unter Arbeitsleistung, gekühlt u. alsdann verflüssigt werden. Das aus der Kolonne kommende Gas umströmt einen Behälter u. im Anschluß daran Doppelrohre, in denen sich die Verunreinigungen kondensieren u. in den genannten Behälter zurückfließen. Durch die Rohre gelangt das Gasgemisch in den Wärmeaustauscher, in dem weitere Verflüssigung stattfindet; die Fl. fließt ebenfalls in den Behälter. Das reine Gas strömt nun durch das Innere der Doppelrohre in die Expansionsmaschine, gelangt von hier in den Wärmeaustauscher u. nach dem Umspülen der Doppelrohre zum Auslaß des App. (E. P. 333 127 vom 29/11. 1929, ausg. 28/8. 1930. Prior. 18/12. 1928. Zus. zu E. P. 263 732; C. 1927. I. 1994.)

DREWS.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H.,³ Berlin (Erfinder: K. Marleyka), *Elektrische Gasreinigung*. (Schwed. P. 65 944 vom 10/7. 1925, ausg. 11/9. 1928. D. Priorr. 16/7. u. 22/9. 1924. — C. 1928. II. 1020 [D. R. P. 458 888].)

DREWS.

Luigi Vecchio, Schenectady, N. Y., *Reinigung der Abgase von Verbrennungskraftmaschinen*. Die Gase werden zunächst durch eine die öligen Substanzen aufnehmende Fl. u. sodann der Reihe nach durch Fil. geführt, die die gummiartigen bzw. festen u. unl. Bestandteile zurückhalten. Die Gase sollen die Fil. von unten nach oben durchströmen. Als Fil. sind genannt: fl. NH_3 , wss. A., vegetabil. Öl mit W. (A. P. 1 775 878 vom 12/12. 1925, ausg. 16/9. 1930.)

DREWS.

Société de Recherches et d'Exploitations Pétrolifères, Paris, *Wiedergewinnung von Gasen und Dämpfen aus Adsorptionsmitteln*, namentlich Aktivkohle. Der zur Wiedergewinnung der adsorbierten Dämpfe oder Gase über das Adsorptionsfilter geleitete Wasserdampf wird nach Überhitzen in das nächste Adsorptionsfilter geleitet,

um die darin noch enthaltenen Dämpfe zu gewinnen. (Tschechosl. P. 28 165 vom 7/6. 1926, ausg. 10/4. 1929.)

Charles A. Thomas, Oakwood, und **Carroll A. Hochwalt**, Dayton, Ohio, *Herstellung von Kohlensäure bei tiefen Temperaturen*. Man läßt Carbonate oder Bicarbonate auf halogenierte Sulfonsäuren einwirken. Die CO₂-Entw. findet noch bei Temp. unterhalb — 40° statt. Die Rk. kann durch Zusatz von W., dem Antifriermittel zugegeben wurden, beschleunigt werden. Das Verf. eignet sich für Feuerlöscher. (A. P. 1 777 338 vom 16/11. 1925, ausg. 7/10. 1930.)

K. C. Peggs, Gretton, Northamptonshire, *Feste Kohlensäure*. Fl. CO₂ wird durch ein Ventil in eine Kammer gelassen, die an einem Ende durch einen Block fester CO₂, entstanden durch Red. des Druckes einer zuvor eingeführten Menge fl. CO₂, verschlossen ist. Mit der Fl. eintretendes CO₂-Gas wird durch eine besondere Leitung abgelassen. Die fl. CO₂ expandiert durch den Block der festen CO₂ u. erhöht dessen Festigkeit u. D. Der Block wird durch den Druck nach außen geschoben. Das offene Ende der Kammer ist von einer Ringleitung umgeben, durch die gasförmige CO₂ unter vermindertem Druck abgezogen wird. (E. P. 333 212 vom 6/5. 1929, ausg. 4/9. 1930.)

III. Elektrotechnik.

F. Stäblein und **J. Hinnüber**, *Über den Einfluß von Glühatmosfera, Glühtemperatur und Schutzrohmaterial auf die Beständigkeit von Platinelementen*. (Krupp. Monatsh. II. 245—51. Sept./Okt. 1930. — C. 1930. II. 1109.)

M. A. Tuve, **L. R. Hafstad** und **O. Dahl**, *Hochspannungsröhren*. Durch besondere Behandlung von Pyrexglas gelingt es, Röhren für Spannungen bis zu 2000 Kilovolt herzustellen. (Physical Rev. [2] 35. 1406—07. Juni 1930. Washington, Carnegie Inst. Dept. of Terrestrial Magnetism.)

Herbert J. Reich, *Neuer Typus einer Glimmenladungsrohre*. (Physical Rev. [2] 36. 373. 15/7. 1930. Illinois, Univ. — C. 1930. II. 1587.)

Fritz Schröter und **Günther Lubszynski**, *Untersuchungen zur Frage der Trägheit gasgefüllter Photozellen*. (Physikal. Ztschr. 31. 897—904. 15/10. 1930.)

Frigidaire Corp., Dayton, Ohio, übert. von: **Harry M. Williams**, Ohio, *Kontaktmaterial für elektrische Unterbrecher*. Es soll eine Legierung aus Zn u. Ag verwendet werden, die bis zu 30% Zn enthält. Vor zum selben Zweck bereits vorgeschlagenem reinem Ag hat die obige Legierung den Vorzug erhöhter Billigkeit. Außerdem überzeugt sie sich nicht mit einer den Stromdurchgang erschwerenden Anlaufschicht. (A. P. 1 776 276 vom 3/4. 1928, ausg. 23/9. 1930.)

Montecatini Società Generale per l'Industria mineraria ed agricola, Mailand (Erfinder: **G. Fauser**), *Elektrolyseapparat*. (Schwed. P. 65 802 vom 27/10. 1925, ausg. 21/8. 1928. It. Prior. 7/11. 1924. — C. 1926. I. 1870 [E. P. 242 635].)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Robert Suchy**, **Karl Steib** und **Wilhelm Moschel**, Bitterfeld), *Verfahren zum Schutze von Kohlenelektroden für elektrische Öfen, insbesondere zur Schmelzflußelektrolyse, gegen Abbrand an der Luft*, dad. gek., daß die gebrannten Kohlenelektroden mit H₃PO₄ in der M. getränkt oder oberflächlich überstrichen werden. — Eine Red. der H₃PO₄, die bei der bekannten Zumischung dieses Mittels zu der ungebrannten Elektrodenmasse eintritt, soll vermieden werden. (D. R. P. 508 190 Kl. 21h vom 24/12. 1927, ausg. 25/9. 1930 u. Schwz. P. 140 250 vom 19/11. 1928, ausg. 1/8. 1930. D. Prior. 23/12. 1927.)

A. E. Zdanski, Berlin, *Elektrolyse von Wasser*. (Schwed. P. 64 934 vom 29/12. 1925, ausg. 10/4. 1928. D. Prior. 15/5. 1925. — C. 1927. I. 3120 [Schwz. P. 118 709].) Dr.

E. I. Schpifalski, U. S. S. R., *Elektrolyse mit löslichen Anoden zwecks Gewinnung löslicher und unlöslicher Metallverbindungen*. Der Anodenraum wird von dem Kathodenraum durch zwei vertikale Diaphragmen getrennt, so daß beim Durchfließen der Elektrolytl. mit einer bestimmten Geschwindigkeit aus dem Anoden- u. Kathodenraum die Metallionen herausgeführt werden, die den richtigen Elektrolysenverlauf stören. Aus der abfließenden Lsg. werden durch Zusatz der entsprechenden Reagentien die Metallionen, wie des Pb u. Cu, z. B. als Bleisulfat u. Kupfercarbonat ausgeschieden, worauf die Mutterlauge erneut in den Elektrolyseur geleitet wird. (Russ. P. 7860 vom 21/9. 1925, ausg. 28/2. 1929.)

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, übert. von: **Johannes Antonius Maria van Liempt**, Eindhoven, *Überziehen von Gegenständen mit Wolfram*.

(A. P. 1 771 974 vom 2/12. 1924, ausg. 29/7. 1930. Holl. Prior. 28/6. 1924. — C. 1926. I. 1256 [F. P. 593 859].) DREWS.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin (Erfinder: **Marcello Pirani**, Berlin-Wilmersdorf), *Elektrische Entladungslampe mit Gas- oder Dampfzuführung, bei der die Gas- oder Dampfentladung in einem im Inneren des Lampengefäßes angeordneten Hohlkörper geführt ist*, dad. gek., daß der Hohlkörper aus gut stromleitendem, schwer schmelzbarem Stoffe, insbesondere aus schwer schmelzbarem Metall besteht u. Durchbrechungen aufweist. — Der Hohlkörper dient als Strahlungskörper. Gegenüber der bekannten Verwendung von feuerfesten nichtleitenden Stoffen, z. B. Oxyden, bietet ein aus Metall hergestellter Hohlkörper den Vorteil, daß er sich sofort bei Inbetriebnahme der Lampe gleichmäßig auflädt, so daß sich die Stromdichte der Entladung höher steigern läßt. Außerdem kann das Licht durch die Unterbrechungen ungehindert austreten. (D. R. P. 507 502 Kl. 21f vom 15/7. 1928, ausg. 17/9. 1930.) GEISZLER.

Westinghouse Lamp Co., New Jersey (Erfinder: **Mark N. Fredenburgh**, New Jersey), *Elektronenemittierender Überzug*. (Aust. P. 21 324/1929 vom 20/7. 1929, ausg. 18/3. 1930. A. Prior. 20/7. 1928. — C. 1930. I. 3589 [F. P. 678 731].) GEISZLER.

Röhm & Haas Akt.-Ges., Darmstadt, übert. von: **Ges. für Strahlungschemie**, Hamburg, *Metallbleche*. (E. PP. 313 506 vom 12/6. 1929. Auszug veröff. 8/8. 1929. Prior. 12/6. 1928 u. 313 527 vom 12/6. 1929. Auszug veröff. 8/8. 1929. Prior. 13/6. 1928. — C. 1930. I. 2782 [F. P. 676 560].) KÜHLING.

N. V. Vereenigde Draadfabrieken, Nijmegen, Holland, *Verfahren zur Herstellung von Glühkathoden mit emissionsbefördernder Außenschicht für elektrische Gleichrichtungsgefäße, insbesondere für Gleichrichter*, dad. gek., daß auf einen metall. Träger eine Zwischenschicht, die den Zweck hat, eine schädliche Oxydation der Kathodenträgeraußenfläche während des Auspumpens des Entladungsgefäßes zu verhindern, aufgebracht wird, worauf auf diese Zwischenschicht die die Emission fördernde Außenschicht aufgetragen wird. — Als Trägermaterial soll nach einem Beispiel Mo, das thoriert sein kann, verwendet werden. Hierauf wird als Zwischenschicht ein möglichst dünner Überzug von Mg, Al, C oder Th, das mit W. oder einem anderen Bindemittel, wie Kolloidium, angepastet wird, aufgetragen. Die die Emission befördernde Außenschicht besteht aus einem Erdalkalimetall oder einer Verb. desselben. (Schwz. P. 139 004 vom 19/1. 1928, ausg. 2/6. 1930. D. Prior. 20/1. 1927.) GEISZLER.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Veränderlicher Kondensator mit wenigstens einer von der festen oder flüssigen Gegenbelegung durch einen festen Isolierkörper getrennten und relativ zu ihr beweglich angeordneten flüssigen Belegung*, dad. gek., daß eine Fl. hoher Viscosität als fl. Belegung bzw. Belegungen dient. — Als geeignete Fl. kommen z. B. Glycerin, gegebenenfalls in Mischung mit W., hochkonz. H₂SO₄ oder versetzte Öle in Frage, denen leitende Salze zugesetzt werden können. Spiegelschwankungen im Kondensator u. damit ein Schwanken der Kapazität soll vermieden werden. (D. R. P. 507 549 Kl. 21g vom 15/4. 1927, ausg. 17/9. 1930.) GEISZLER.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt und **Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft**, Berlin, *Verfahren zum Herstellen eines abwechselnd aus leitenden und nichtleitenden Schichten bestehenden Isolierkörpers oder Kondensators*, dad. gek., daß sowohl die hoch durchschlagsfesten Isolierschichten von vorzugsweise weniger als 0,005 mm Dicke als auch die leitenden Schichten (z. B. Metallschichten) durch Aufkondensieren oder Aufspritzen des Schichtmaterials, gegebenenfalls im Vakuum, auf eine bewegte Unterlage aufgetragen werden. — Man kann die zu schichtenden Stoffe durch Düsen, die in der Bewegungsrichtung der Unterlage örtlich gegeneinander versetzt sind, auftragen. Es wird hierzu eine schnell umlaufende, gekühlte Trommel empfohlen. (D. R. P. 501 014 Kl. 21c vom 8/7. 1927, ausg. 16/9. 1930.) GEISZLER.

Richard Hamburger, Elektrowerke A. G. Berlin. 2. Aufl. Berlin: Organisation Verlags-ges. m. b. H. (S. Hirzel) 1930. 70 S. 8°. = Musterbetriebe Deutscher Wirtschaft. Bd. 1. Die Elektrizitätswirtschaft. M. 2.75.

IV. Wasser; Abwasser.

Hans Klepetar, *Neue Versuche zur Reinigung von Trinkwasser auf chemischem Wege*. Nach kurzer Beschreibung der bisher gebräuchlichen Desinfektionsmethoden

werden die mit Chloramin erzielten günstigen Ergebnisse geschildert. (Gesundheitsing. 53. 641—45. 18/10. 1930. Brünn.) SPLITZGERBER.

L. Delaye, *Die Radioaktivität der Mineralwässer*. Ein Teil der Wirksamkeit vieler Mineralwässer beruht auf der in ihnen gel. Emanation. Ihr rascher Zerfall bedingt Verschiedenheiten in der Wrkg. an der Quelle u. bei auf Flaschen gefüllten u. versandten Brunnen. (Journ. Pharmac. Belg. 12. 847—48. 21/9. 1930. Lüttich, Hôpital des Anglais.) HERTER.

S. V. Shah, *Nebenprodukte in der Industrie der kohlensauen Wässer: ihre Anwendung in der Textilindustrie*. Viele ind. Mineralwasserfabriken stellen ihre CO₂ aus Natriumbicarbonat u. SO₄H₂ dar u. werfen das entstehende Glaubersalz fort, anstatt es der Textilindustrie zuzuführen. (Indian Textile Journ. 40. 544. 30/9. 1930.) FRDEM.

P. W. Uhlmann, *Produktive Abwasserreinigung*. Vorschläge zur Gewinnung u. Verwertung neuer Prodd. aus Abwässern. (Gesundheitsing. 53. 645—46. 18/10. 1930.) SPLITZGERBER.

Luis Valdés, *Die Reinigung des Abwassers mit dem Verfahren des belebten Schlammes. Ergebnisse mit einer Laboratoriumseinrichtung am Abwasser von Oviedo*. Vf. bespricht zunächst verschiedene Methoden der biolog. Abwasserreinigung. Seine Unterss. wurden mit einer kleinen Laboratoriumsanlage nach SIERP u. FRÄNSEMAYER ausgeführt. (Zeichnung im Original.) Die Ergebnisse waren sehr zufriedenstellend. Die Zusammensetzung des Schlammes wurde bestimmt. Er enthielt 96,92% W. Die Trockensubstanz enthielt: Asche 48,3%, N 4,78%, Phosphorsäure 3,02% (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 28. 932—43. 15/8. 1930. Oviedo, Stadt. Lab.) WILLSTAEDT.

Vladimir. Maděra, *Abwässer der Nahrungsmittelindustrie*. Über die Verunreinigungen der Abwässer aus den verschiedenen Nahrungsmittelgewerben u. deren Reinigung. (Chemický Obzor 5. 190—95. 236—39. 30/9. 1930.) MAUTNER.

Everett P. Partridge, *Formation and properties of boiler scale*. Ann Arbor (Michigan): Department of Engineering research 1930. (170 S.) 8°.

V. Anorganische Industrie.

A. Sanfourche und L. Rondier, *Der Verlust an nitrosen Produkten durch zu weitgehende Zersetzung im Bleikammervverfahren*. (Bull. Soc. chim. France [4]. 47. 952—58. Sept. 1930. — C. 1930. II. 1262.) R. K. MÜLLER.

G. N. Westby, *Eine Stickstoffbindungsanlage in Westamerika*. Beschreibung einer im Mai 1927 durch Feuer zerstörten Anlage zur Nitritfabrikation nach dem etwas modifizierten Lichtbogenverf. von WIELGOLASKI. Die Fabrik befand sich in La Grande (Wash.) nahe der Stadt Tacoma. (Ind. engin. Chem. 22. 1099—1103. Okt. 1930. Seattle [Wash.]) R. K. MÜLLER.

H. Smith, *Untersuchung der chemischen und maschinentechnischen Möglichkeiten im Entwurf einer Anlage zur Ammoniakgewinnung aus den Abgasen einer Anlage zur Behandlung von Kupferammoniumgeweben*. Für ein System, das NH₃ durch Absorption mit Borsäurelsgg. aus NH₃-haltigen Gasen entfernt, wird eine ausführliche Berechnung der ganzen Absorptions- u. Wiedergewinnungsanlagen gegeben. (Trans. Institution chem. Engineers 7. 182—96. 1929.) R. K. MÜLLER.

Harry W. Webb, *Die Absorption nitrosen Gase*. Vf. untersucht den Einfluß von Temp., Druck, Konz. u. Berührungsdauer von Gas u. Fl. auf die Absorption von N₂O₄ mittels W. u. die Teilrkk. dieses Prozesses. Eine Gaseintrittstemp. von 40° verringert die Kapazität des Systems nicht merklich, Kühlung unter 15—20° bringt keine Vorteile mit sich. Bei Denitrierungsprozessen ist die exotherme Natur der Rk. 2NO + O₂ = N₂O₄ zu beachten. Die Verflüssigung der nitrosen Gase unter Druck hat anscheinend bis jetzt keine prakt. Anwendung gefunden, erhöhter Druck ist jedoch von Bedeutung für den Verlauf der NO-Oxydation. Die Geschwindigkeit dieser Rk., der Einfluß der Verwendung von Füllmaterial in den Absorptionstürmen u. die Faktoren, die den Vorgang in der fl. Phase beeinflussen, werden eingehend untersucht. Verschiedene Konstruktionen von Absorptionstürmen werden verglichen. Vf. bezweifelt die Möglichkeit, HNO₂ in wss. Lsg. mit O₂ oder auch O₃ zu oxydieren. (Trans. Institution chem. Engineers 7. 108—17. 1929.) R. K. MÜLLER.

Rex Furness, *Heliumquellen im Britischen Reich*. Abhandlung über die Anwendung von Helium zur Füllung von Luftschiffen, über Heliumgewinnung u. Trennung

von anderen Gasen u. über das Vork. von Helium in Canada. (Chem. Age 23. 345—46. 18/10. 1930.) JUNG.

Jaroslav Milbauer, *Studie über die Erzeugung vegetabilischer Kohle*. Verss. über Einfluß der Erhitzungszeit, Temp. u. Mischungsverhältnis auf das Entfärbungsvermögen einer Kohle aus verschiedenen vegetabil. Materialien u. CaCl₂. Bei 500° u. 1 Teil CaCl₂ auf 4 Teile organ. Substanz sowie 3 Stdn. Aktivierungszeit erhält man meist günstige Ergebnisse. (Chemický Obzor 5. 185—88. 31/8. 1930. Prag, Inst. f. anorgan. Chemie, Čech. Techn. Hochsch.) MAUTNER.

S. Reginald Price, *Die aktive Kohle „Acticarbon“ und die Verfahren der Société de Recherches et d'Exploitations Pétrolifères*. (Trans. Institution chem. Engineers 7. 160—65. 1929. — C. 1930. II. 110.) R. K. MÜLLER.

K. Evans, H. F. Pearson und E. Reisemann, *Die technische Anwendung von aktiver Kohle*. Vortrag (vgl. C. 1930. I. 3591) mit Diskussion. (Trans. Institution chem. Engineers 7. 134—59. 1929.) R. K. MÜLLER.

E. Berl und W. Herbert, *Zur Wertbestimmung aktiver Kohlen*. Nach einer krit. Übersicht über die verschiedenen Verf. der Wertbest. von akt. Kohlen schlagen Verf. folgende Methode vor: Durch Best. der Endkonz. u. Oberfläche beim Schütteln mit Methylenblausgg. der Anfangskonz. 0,15 u. 0,3% wird die Adsorptionsisotherme festgelegt u. die geradlinige Kurve log *a*/Endkonz. (*a* = Methylenblauaufnahme pro g Kohle) auf eine Endkonz. 1 g/l extrapoliert. Nach dieser Methode kann man für akt. Kohlen verschiedenster Qualität die Korrektur feststellen, um die sich der beliebiger Methylenblau-Endkonz. gemessene Oberflächenwert von dem bei der konstanten Endkonz. 1 g/l ermittelten unterscheidet, so daß dann nur zu der jeweils gefundenen Oberfläche die entsprechende Korrektur hinzugefügt werden muß, was in einfacher Weise durch ein Nomogramm geschehen kann. Beim Colorimetrieren mit DUBOSQ-Colorimetern müssen wegen Komplikationen des opt. Strahlenganges die gemessenen Werte empir. korrigiert werden. (Ztschr. angew. Chem. 43. 904—08. 11/10. 1930. Darmstadt, T. H., Chem.-techn. u. elektrochem. Inst.) R. K. MÜLLER.

W. I. Nikolajew, *Verfahren zur Darstellung von Kaliumnitrat und Salzsäure*. (Vgl. C. 1929. I. 1189.) Die Unters. der Bldg. von KNO₃ u. HCl aus HNO₃ u. KCl führte zu folgenden Ergebnissen: Eine Lsg. von 7,46 g KCl in 30 g W. u. 19,84 g HNO₃ (enthaltend 12,6 g reine HNO₃, also 2 Äquivalente) ergab nach Verdampfen u. Trocknen bei 110° 10,06 g KNO₃, das nur Spuren von Cl enthielt. Bei einem zweiten Vers., ausgehend von 7,46 g KCl in 20 g W. u. 14,1 ccm HNO₃ (64%ig.) wurden 33,5 ccm Destillat, enthaltend 3,62 g HCl (theoret. 3,65 g), 6,3 g HNO₃ u. nur 0,01 g Cl₂ erhalten. Für die Darst. chem. reiner KNO₃ ergibt sich aus den Verss. folgende Vorschrift: 74,56 Teile KCl + 126 Teile (wasserfreie) HNO₃ werden in 200—300 Teilen (bis zur Lsg. der KCl) gel. Die Lsg. wird dest. oder bei 110—120° getrocknet. Der Rückstand wird 101 Teile reine KNO₃ enthalten. Im ersten Destillat wird je 1 Äquivalent HCl u. HNO₃ enthalten sein; dieses kann zur weiteren Darst. hochprozentiger KNO₃ verwendet werden. Zur Trennung der KNO₃ vom KCl wird das Gemisch der beiden Salze in der Siedehitze bis zur Sättigung gel. u. dann bis zur Zimmertemp. abgekühlt (Näheres im Original), u. zwar ist jedesmal, entsprechend dem HNO₃-Geh. des Destillats, ein g-Mol. KCl zuzusetzen. 2 g-Mol. HNO₃ ergeben mit 1 g-Mol. KCl jeweils nach Abdest. der Säuren 1 g-Mol. chem. reines KNO₃. Das Problem besteht also prakt. in der völligen Trennung der HCl vom Gemisch der beiden Säuren, was u. a. mittels konz. H₂SO₄ geschehen kann. Für die prakt. Durchführung der Verf. der KNO₃-Darst. wird auf Grund der Verss. folgendes Schema vorgeschlagen: Der Dest.-App. wird mit 1 Äquivalent KCl u. 2 Äquivalenten HNO₃ beschiekt. Das Destillat wird allmählich über eine Reihe von feuchten KCl-Schichten geleitet. Im letzten Destillat wird sich die HCl ansammeln. Das Gemisch KNO₃ + KCl wird entfernt, der KCl-Geh. bestimmt u. das doppelte Äquivalent HNO₃ zugesetzt. Bei diesem Zyklus wird dauernd reines KNO₃ erhalten. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 3. 653—65. 1930.) SCHÖNFELD.

G. Schoenberg, Basel, *Natriumperborat*. (E. P. 312 664 vom 17/5. 1929. Auszug veröff. 24/7. 1929. Prior. 30/5. 1928. — C. 1930. I. 2608 [F. P. 675020].) DREWS.

W. P. Ilinski, U. S. S. R., *Gewinnung von Chlorwasserstoff und MgO aus MgCl₂ · 6 H₂O*. Das MgCl₂ · 6 H₂O wird zunächst bei einer Temp. nicht über 170° im Vakuum entwässert u. darauf mit überhitztem H₂O-Dampf bei etwa 450° behandelt. (Russ. P. 7869 vom 20/10. 1925, ausg. 28/2. 1929.) RICHTER.

P. T. Daniltschenko und M. I. Rawitsch, U. S. S. R., *Raffination von Brom*. Die Bromdämpfe werden über erhitzte poröse Massen, z. B. Kohle, Kieselsäuregel oder Bimsstein, denen ein Katalysator, wie Fe- oder Al-Oxyd, zugesetzt ist, geleitet. (Russ. P. 7630 vom 22/3. 1927, ausg. 31/1. 1929.) RICHTER.

P. T. Daniltschenko und M. I. Rawitsch, U. S. S. R., *Herstellung von Jodwasserstoff aus Jod und Wasser*, dad. gek., daß man eine Mischung von Jod- u. W.-Dämpfen über auf etwa 740° erhitzte Kohle leitet. (Russ. P. 7791 vom 19/3. 1928, ausg. 31/1. 1929.) RICHTER.

Mijnbouw en Handelsmaatschappij „Wonoh Gedeh“, Haag, übert. von: **Frits Ellinger**, Haag, *Gewinnung von Jod aus jodhaltigen Wässern*. (A. P. 1775 897 vom 7/3. 1929, ausg. 16/9. 1930. Holl. Prior. 10/3. 1928. — C. 1930. I. 1840 [Holl. P. 21 185].) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Carl Bosch, Alwyn Mittasch, Hans Wolf und Georg Stern**), *Ammoniaksynthese mittels Kontaktmassen aus Eisen, anderen Metallen der Eisengruppe oder deren Verbindungen*. Die Kontaktmassen werden mit Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetallen oder mit Zr, U, Mn, Cr, V, Nb, Ta, Mo, W, Si, Ti sowie deren Oxyden, Hydroxyden u. anderen Verbb. vermischt, die Mischung im O₂-Strom bei Weißgluttemp. geschm., gegebenenfalls mit H₂ reduziert u. zerkleinert. (Russ. P. 7786 vom 7/2. 1927, ausg. 31/1. 1929. D. Prior. 20/8. 1910.) RICHTER.

Hercules Powder Co., Wilmington, übert. von: **J. L. Bennet**, Wilmington, *Konzentrieren von Salpetersäure*. Die wss. HNO₃ wird mit dem Entwässerungsmittel, z. B. H₂SO₄, H₃PO₄, W.-freies Na₂SO₄, im Gegenstrom zu einem Gemisch von W.-Dampf u. HNO₃-Dampf geführt, wodurch das erstere Gemisch teilweise denitriert wird. Das teilweise denitrierte Gemisch wird erhitzt, um W.-Dampf u. HNO₃-Dampf zu regenerieren. Ein Teil dieses W.-Dampfes wird zum Denitrieren eines weiteren Säuregemisches benutzt. Die HNO₃ wird vom W.-Dampf getrennt. Ein zur Durchführung des Verf. geeigneter App. ist beschrieben. (E. P. 333 264 vom 5/2. 1929, ausg. 4/9. 1930. Prior. 26/10. 1928.) DREWS.

Armand-Gustave Vaugué, Frankreich, *Konzentration von sauren Dämpfen*. Das Verf. des F. P. 654 055; C. 1929. I. 2681 wird folgendermaßen durchgeführt. Die Konz.-Kolonnen ist in übereinander liegenden Kammern eingeteilt, in denen gegebenenfalls filternd oder katalyt. wirkende Materialien angeordnet sind. Die Scheidewände gewähren einerseits den aufsteigenden Gasen einen Durchgang mittels Röhren, die mit durchbohrten Glockenaufsätzen versehen sind; andererseits durchströmt die abwärts fließende Fl. siphonartige Vorr. (F. P. 36 872 vom 7/5. 1929, ausg. 25/8. 1930. Zus. zu F. P. 654 055; C. 1929. I. 2681.) DREWS.

Soc. An. Appareils et Évaporateurs Kestner, Frankreich, *Kondensation von nitrosen Gasen*. Die Stickoxyde enthaltenden Gase treten unten in einen Turm aus Spezialstahl ein. Durch einen besonderen Verteiler rieselt von oben eine Fl., z. B. verd. HNO₃, dem aufsteigenden Gasstrom entgegen. Auch die Wandungen im Inneren des Turmes werden von der Fl. berieselt. Die äußeren Wandungen werden durch k. W. gekühlt, wodurch eine zu große Korrosion vermieden wird. Es können mehrere Türme hintereinander geschaltet werden. (F. P. 687 763 vom 6/1. 1930, ausg. 13/8. 1930.) DREWS.

L'Air Liquide, Soc. An. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, übert. von: **Georges Claude**, Paris, *Krypton und Xenon*. (Can. P. 278 966 vom 31/12. 1924, ausg. 27/3. 1928. — C. 1925. I. 2330 [E. P. 227 800].) DREWS.

Soc. An. d'Éclairage et d'Applications Électriques, Pas-de-Calais, übert. von: **Auguste Jules Adrien Blaringham**, Mazingarbe, *Gewinnung von Krypton und Xenon*. (A. P. 1 772 202 vom 5/11. 1924, ausg. 5/8. 1930. F. Prior. 26/12. 1923. — C. 1925. I. 880 [E. P. 575 024].) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Aufschließen von Rohphosphaten*. (Holl. P. 22 621 vom 6/7. 1928, ausg. 15/9. 1930. D. Prior. 11/7., 14/11. 1927 u. 15/5. 1928. — C. 1930. I. 275 u. 2785 [D. R. PP. 484 336 u. 493 564].) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **H. Lang**), *Abcheiden von Phosphor aus diesen enthaltenden Gasen*. (Schwed. P. 65 470 vom 6/4. 1927, ausg. 3/7. 1928. — C. 1928. I. 833 [E. P. 279 710].) DREWS.

Aktiebolaget Kemiska Patentet, Landskrona, übert. von: **Konstdögningsfabriks Aktiebolaget**, Landskrona, *Phosphorsäure*. Die Rohphosphate werden mit

H₂SO₄ in Ggw. von H₃PO₄ in einem geschlossenen Gefäß zers. (E. P. 314 977 vom 4/4. 1929, ausg. 28/8. 1929. D. Prior. 7/7. 1928.) DREWS.

Aktiebolaget Kemiska Patentet, Landskrona, übert. von: **Sven Gunnar Nordengren**, Landskrona, *Phosphorsäure*. Rohphosphate werden mit H₂SO₄ solcher Konz. vermischet, daß im Rk.-Gemisch das Verhältnis von H₂SO₄ zu W. den Wert von 0,6 überschreitet. Die Temp. soll wenigstens 80° betragen. Das CaSO₄ scheidet sich mit 0—0,5 Mol. W. ab. (A. P. 1 776 595 vom 12/4. 1929, ausg. 23/9. 1930. D. Prior. 7/7. 1928.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Josef Martin Michel**, Bitterfeld), *Herstellung chemisch reiner Phosphorsäure* nach D. R. P. 503 202 1. dad. gek., daß bei zu geringem Schwermetallsalzgeh. der Rohsäure geringe Mengen Cu-Salz, zweckmäßig Cu-Phosphat, vor der Raffination zugesetzt werden. 2. dad. gek., daß zwecks völliger Entfernung des As eine Rohsäure elektrolysiert wird, in der das Verhältnis von Cu zu As auf 1 zu mindestens 2, zweckmäßig 1 zu 2,5 bis 1 zu 4 gebracht ist. (D. R. P. 505 371 Kl. 12i vom 21/2. 1929, ausg. 18/8. 1930. Zus. zu D. R. P. 503 202; C. 1930. II. 2028.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **F. G. Liljenroth**), *Herstellen von konzentrierter Phosphorsäure*. (Schwed. P. 65 578 vom 3/9. 1926, ausg. 17/7. 1928. E. Prior. vom 22/9. 1925 u. D. Prior. vom 3/12. 1925. — C. 1927. I. 1629 [E. PP. 262 447 u. 262 454].) DREWS.

Swann Research, Inc., Birmingham, übert. von: **Charles F. Booth**, Anniston, Alabama, *Reinigen von konzentrierter Phosphorsäure*. Man löst zunächst As₂O₃ in 10%/ig. NaOH-Lsg. u. versetzt hiermit klare konz. H₃PO₄. Alsdann wird H₂S solange eingeleitet, bis 90% des As als As₂S₃ ausgefällt sind. Der Nd. wird durch Rühren in Suspension gehalten. Mit dieser Suspension wird nun die zweckmäßig auf 100° erwärmte zu reinigende H₃PO₄ unter gleichzeitigem Einleiten von H₂S behandelt. Nach genügend langem Rühren läßt man vom Nd. absitzen. Die geklärte reine H₃PO₄ wird abgezogen. (A. P. 1 777 548 vom 19/3. 1928, ausg. 7/10. 1930.) DREWS.

Bayerische Stickstoff-Werke Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: **Wladimir Ipatieff**), *Herstellung von Phosphorsäure und Wasserstoff*. (Aust. P. 21 466/1929 vom 29/7. 1929, ausg. 22/4. 1930. — C. 1929. II. 925 [E. P. 308 598].) DREWS.

Soc. d'Études Scientifiques & d'Entreprises Industrielles, Belgien, *Herstellung von Phosphorsäure und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen*. Die Oxydation des aus Rohphosphaten im Hochofen gewonnenen P erfolgt durch ein Gemisch von Luft u. CO₂, zweckmäßig 1 Vol. Luft auf 2,4 Vol. CO₂. Man erhält ein Gasgemisch, das auf 2 Mol. P₂O₅, 60 Vol. CO u. 20 Vol. N₂ enthält. Nach Abscheidung des P₂O₅ wird das restliche Gasgemisch mit W.-Dampf behandelt. Man erhält so nach der Entfernung des CO₂ ein zur NH₃-Synthese verwendbares N-H-Gemisch. (F. P. 687 799 vom 7/1. 1930, ausg. 13/8. 1930. D. Prior. 9/1. 1929.) DREWS.

Soc. d'Études Scientifiques & d'Entreprises Industrielles, Belgien, *Herstellung von Phosphor oder Phosphorsäure und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen*. Rohphosphate werden im Hochofen mittels Kohle in Ggw. von Schmelzmitteln reduziert. Durch das Rk.-Prod. leitet man ein O-N-Gemisch, das mehr O enthält als die Luft. Man erhält ein Gasgemisch von CO u. N, aus dem der darin enthaltene P entfernt wird. Behandelt man nunmehr das Gasgemisch in üblicher Weise mit W.-Dampf u. beseitigt die entstandene CO₂, so kann das aus H u. N bestehende Gemisch zur NH₃-Synthese Verwendung finden. (F. P. 687 849 vom 8/1. 1930, ausg. 13/8. 1930. D. Prior. 9/1. 1929.) DREWS.

Swann Research, Inc., Birmingham, Alabama, übert. von: **Warren R. Seyfried**, Anniston, Alabama, *Herstellung von Phosphorsäure und Calciumcarbid*. Man schm. Phosphat u. Koks unter Luftabschluß im elektr. Ofen. In den oberen Teil der Beschickung, oberhalb der Schmelzzone, wird zwecks Oxydation des entweichenden P erhitzte Luft eingeleitet. Die Oxydation des P wird in einer vom Schmelzofen getrennten Anlage vollendet, die im Wärmeaustausch mit der zuzuführenden Luft steht. Das geschm. CaC₂ sammelt sich im unteren Teil des Ofens an. (A. P. 1 777 582 vom 14/5. 1925, ausg. 7/10. 1930.) DREWS.

Éduard Urbain, Frankreich, *Herstellung von Kaliumphosphat, Phosphorsäure und Zement*. Das innige Gemenge von Phosphat u. Feldspat enthält soviel verkockbare Kohle, daß beim Erhitzen eine agglomerierte widerstandsfähige M. entsteht. Die zum Betrieb des Kupolofens erforderliche Luft wird auf oberhalb 550° liegende Temp. erhitzt. Die den Ofen verlassenden Gase werden vor ihrer Verbrennung abgekühlt

u. nach der Verbrennung zum Erhitzen der Verkokungsretorten u. zum Konz. der verd. H_3PO_4 verwendet. Zur Abscheidung der H_3PO_4 werden die Verbrennungsgase durch mit Koks angefüllte Kästen geleitet; in einem vorgeschalteten Raum wird jedoch zuvor die Geschwindigkeit der Gase vermindert. (F. P. 687 538 vom 25/3. 1929, ausg. 9/8. 1930.) DREWS.

Paul Dutoit und Édouard Urbain, Schweiz und Frankreich, *Kaliummetaphosphat*. Als Ausgangsmaterial dienen K-haltige Polysilicate (Orthoklas, Leucit) u. Ca-Phosphate. Diese finden in solchen Mengen Verwendung, daß das gesamte K u. das gesamte P_2O_5 zur Bldg. des Metaphosphats dienen. Man verwendet außerdem soviel Kohle u. Al_2O_3 , als zum Ersatz des K erforderlich ist; die Schlacke kann als Zement Verwendung finden. (F. P. 688 246 vom 30/3. 1929, ausg. 20/8. 1930.) DREWS.

Silica Gel Corp., Baltimore, übert. von: **Ernest B. Miller**, Baltimore, *Herstellung von Gelen*. (A. P. 1 773 273 vom 13/3. 1926, ausg. 19/8. 1930. — C. 1929. II. 339 [F. P. 652 022].) DREWS.

Silica Gel Corp., Baltimore, Maryland, übert. von: **Ernest B. Miller und Gerald C. Connolly**, Baltimore, *Herstellung von Gelen*. (A. P. 1 772 055 vom 12/3. 1927, ausg. 5/8. 1930. — C. 1928. I. 2981 [E. P. 287 066].) DREWS.

Metallgesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Hans von Halban und Oskar Schober**, Frankfurt a. M., *Aktive Kohle*. (A. P. 1 774 341 vom 1/6. 1927, ausg. 26/8. 1930. D. Prior. 12/6. 1926. — C. 1928. I. 2644 [Aust. P. 8 662/1927].) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **S. Münch**), *Formstücke aus geschmolzener Kohle*. (Schwed. P. 64 985 vom 30/6. 1925, ausg. 17/4. 1928. — C. 1926. II. 2215 [E. P. 254 679].) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Carl Müller**, Mannheim, und **Emil Keunecke**, Ludwigshafen a. Rh., *Kobaltcarbonyl*. (Can. P. 278 950 vom 9/8. 1927, ausg. 27/3. 1928. — C. 1929. II. 2359 [E. P. 307 112].) DREWS.

Maria Casale-Sacchi, Lucia Casale und Renato Casale, Rappallo, *Herstellung von Wasserstoff-Kohlenoxydgemischen*. (Holl. P. 22530 vom 14/4. 1927, ausg. 15/8. 1930. It. Prior. 20/4. 1926. — C. 1928. I. 2118 [F. P. 632 660].) DREWS.

O. Kaselitz und Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Berlin, *Herstellung von Sulfaten*. (E. P. 331 674 vom 17/6. 1929, ausg. 31/7. 1930. — C. 1930. I. 2292 [F. P. 675 272].) DREWS.

Zahn & Co. G. m. b. H., Deutschland, *Kaliumsulfat*. Ein Gemisch von 2 Moll. KCl u. 1 Mol. H_2SO_4 wird in einem mechan. Sulfatofen erhitzt. Ohne Isolierung von $KHSO_4$ erhält man unmittelbar festes K_2SO_4 . (F. P. 687 864 vom 8/1. 1930, ausg. 14/8. 1930. D. Prior. 10/1. 1929.) DREWS.

Chemieverfahren-G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Kaliumsulfat und Natriumcarbonat*. Die beim Solvay-Prozeß anfallende Mutterlauge wird mit $CaSO_4$ oder $SrSO_4$ bei ca. 30—40° unter Rühren behandelt; das entstandene $CaCO_3$ bzw. $SrCO_3$ wird abfiltriert. Alsdann wird Rohsylvinit unter Rühren in die Lauge eingeführt. Leitet man nun unter Kühlung NH_3 ein, so scheiden sich Glaserit ($K_2Na[SO_4]_2$) u. KCl ab. Durch Behandlung mit W. erhält man hieraus K_2SO_4 in fester Form. Aus der Mutterlauge, die bei der Abscheidung des Glaserits u. des KCl zurückbleibt, wird $NaHCO_3$ gewonnen. (F. P. 687 905 vom 9/1. 1930, ausg. 14/8. 1930. D. Prior. 5/3. 1929.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Adolf Schäfer**, Griesheim a. M., *Natriumsulfid*. (Can. P. 279 988 vom 29/12. 1926, ausg. 8/5. 1928. — C. 1927. I. 2469 [E. P. 264 464].) DREWS.

Chemische Fabriken Kunheim & Co. Akt.-Ges., Berlin-Niederschöneweide, übert. von: **Friedrich Meyer**, Berlin-Baumschulenweg, *Herstellung von Schwefelnatrium-Drops*. (A. P. 1 774 560 vom 25/3. 1925, ausg. 2/9. 1930. D. Prior. 1/5. 1924. — C. 1925. II. 969 [E. P. 233 316].) DREWS.

Aktiebolaget Malmö Glasbruk, Limhamn (Erfinder: **R. A. L:son Nordensten**), *Isolationsmaterial aus Wasserglas*. (Schwed. P. 66 027 vom 5/11. 1927, ausg. 18/9. 1928. — C. 1929. I. 1140 [E. P. 300 141].) DREWS.

Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H., Dortmund-Eving (Erfinder: **W. Gluud und B. Löpmann**), *Herstellung von Ammoniak soda und Salmiak*. (Schwed. P. 64 830 vom 9/1. 1925, ausg. 27/3. 1928. D. Prior. 21/2., 26/11., 23/12. 1924. — C. 1925. I. 2649 u. C. 1926. I. 1874 [E. P. 229 640 u. 243 677].) DREWS.

Theodor Benckiser und Albert Reimann, jun., Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Albert Reimann, sen.**), *Dinatriumphosphat*. (Aust. P. 19 824/1929 vom 1/5. 1929, ausg. 27/5. 1930. — C. 1929. II. 2928 [F. P. 662 400].) DREWS.

Victor Chemical Works, V. St. A., *Trinatriumphosphat*. Man schm. Na_2PO_4 in einer Menge von W., die dem Krystallwassergeh. des Salzes entspricht. Die Schmelze wird in dünner Schicht auf eine Kühlfläche aufgebracht, so daß sich eine feste Haut des Salzes abscheidet, die durch Schaber in Form kleiner Flitter entfernt wird. Man verwendet zweckmäßig rotierende Kühlzylinder. (F. P. 687 850 vom 8/1. 1930, ausg. 13/8. 1930.) DREWS.

A. F. Meyerhofer, Zürich (Erfinder: **M. Buchner**), *Herstellung von Oxyden und Carbonaten*. (Schwed. P. 65 030 vom 11/6. 1925, ausg. 24/4. 1928. D. Prior. 14/6. 1924. — C. 1928. I. 955 [Schwz. P. 122 902].) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Gustav Pistor, Hermann S. Schultze und Heinrich Reitz**), *Herstellung von basischen Calciumhypochloritverbindungen*. (Russ. P. 7528 vom 8/9. 1926, ausg. 31/1. 1929. D. Prior. 8/11. 1921. — C. 1923. IV. 52 [D. R. P. 373 847].) RICHTER.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, Ohio, übert. von: **Henry Howard**, Cleveland, Ohio, *Herstellung von Bariumsulfidlösungen*. Die durch Auslaugen von rohem BaS mit W. erhaltene Lsg. enthält $\text{Ba}(\text{OH})_2$ u. BaO, die durch Zusatz von $\text{Ba}(\text{SH})_2$ in BaS übergeführt werden. Die so behandelte BaS-Lsg. findet Verwendung zur Herst. von *Lithopone*. (A. P. 1 776 029 vom 2/12. 1926, ausg. 16/9. 1930.) DREWS.

Rhenania Verein chemischer Fabriken A.-G., Köln, übert. von: **Fritz Rothe**, Aachen, und **Hans Brenek**, Porz, *Verarbeiten von Barium- und Strontiumsulfat*. (A. P. 1 772 269 vom 3/11. 1925, ausg. 5/8. 1930. D. Prior. 12/11. 1924. — C. 1926. II. 932 [F. P. 605 806].) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Strontiumoxyd*. Mit W. befeuchtetes SrCO_3 wird ca 1 Stde. auf ca. 1200° erhitzt. Das erhaltene Oxyd ist frei von Carbonat. (F. P. 687 995 vom 10/1. 1930, ausg. 18/8. 1930. D. Prior. 12/1. 1929.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **K. Staib**), *Wasserfreies Magnesiumchlorid*. (Schwed. P. 66 068 vom 8/5. 1926, ausg. 2/10. 1928. D. Prior. 9/5. 1925. — C. 1927. I. 1722 [F. P. 615 772].) DREWS.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: **Georg Kränzlein** und **Arthur Voss**, Höchst a. M., *Magnesiumdichromat*. (A. P. 1 774 018 vom 10/5. 1927, ausg. 26/8. 1930. D. Prior. 22/6. 1925. — C. 1927. I. 3125 [D. R. P. 443 076].) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Sander**), *Herstellung von Fluoraluminium-Fluoralkalidoppelverbindungen nach Art des Kryoliths oder Chioliths* unter gleichzeitiger Gewinnung von freiem Alkali, dad. gek., daß man auf Ton oder Aluminate ein Alkalifluorid, gegebenenfalls in Ggw. von CO_2 , einwirken läßt. Ein Teil des Alkalifluorids kann durch NH_4F oder HF ersetzt werden. (Russ. P. 7544 vom 10/9. 1926, ausg. 31/1. 1929. D. Prior. 10/12. 1925.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Heinrich Spekteter**, **Fritz Rossteutscher** und **Konrad Rosenberger**, Griesheim a. M., *Tonerde*. (Can. P. 279 990 vom 27/7. 1927, ausg. 8/5. 1928. — C. 1929. I. 1140 [E. P. 300 184].) DREWS.

Urbain Bellony Voisin, Cette, Frankreich, *Herstellung von Tonerde*. (Schwz. P. 140 404 vom 28/1. 1929, ausg. 16/8. 1930. F. Prior 15/2. 1928. — C. 1930. I. 725 [E. P. 306 095].) DREWS.

Urbain Bellony Voisin, Cette, *Gewinnung von Tonerde*. (D. R. P. 505 517 Kl. 12 m vom 23/12. 1928, ausg. 20/8. 1930. — C. 1930. I. 4255 [F. P. 679 802].) DREWS.

Hirsch Loewenstein, Karlsruhe, *Herstellung löslicher Beryllium-Verbindungen*. Be-haltige Mineralien werden mit einem Red.-Mittel, vorzugsweise mit S oder S-haltigen Verb., erhitzt. Die flüchtigen Metallverb. werden kondensiert. (A. P. 1 777 267 vom 18/9. 1929, ausg. 30/9. 1930. D. Prior. 25/9. 1928.) DREWS.

George S. Tilley, Mill Valley, Californien, *Gewinnung von Vanadium*. Aus sauren Fe u. V enthaltenden Lsgg. fällt man diese Metalle zunächst durch Zugabe von Neutralisationsmitteln, wie CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. ä. Der Nd. wird mit Fluß- u. Red.-Mitteln geschm., wobei man Ferrovandium erhält, das, sofern die Ausgangslsg. Al enthielt, einen geringen jedoch nicht störenden Geh. von Al aufweist. Man kann auch den erhaltenen Nd. in einer möglichst geringen Menge verd. Säure lösen u. das V als VO_2NH_4 ausfällen. (A. P. 1 747 403 vom 3/6. 1927, ausg. 18/2. 1930.) DREWS.

Swiss Jewel Co. S. A., Locarno, übert. von: **Ernst G. Sandmeier**, Locarno, *Künstliche Saphire*. (A. P. 1 775 867 vom 28/2. 1928, ausg. 16/9. 1930. Schwz. Prior. 19/1. 1928. — C. 1930. I. 1519 [F. P. 666 157].) DREWS.

Swiss Jewel Co. S. A., Locarno, übert. von: **Ernst G. Sandmeier**, Locarno, *Künstliche Spinelle*. (A. P. 1 775 868 vom 28/2. 1928, ausg. 16/9. 1930. Schwz. Prior. 19/1. 1928. — C. 1930. I. 1519 [F. P. 666 158].) DREWS.

Swiss Jewel Co. S. A., Locarno, übert. von: **Ernst G. Sandmeier**, Locarno, *Künstlicher Spinell*. (A. P. 1 775 869 vom 28/2. 1928, ausg. 16/9. 1930. Schwz. Prior. 19/1. 1928. — C. 1930. I. 1519 [F. P. 666 159].) DREWS.

Swiss Jewel Co. S. A., Locarno, übert. von: **Ernst G. Sandmeier**, Locarno, *Synthetischer Spinell*. Synthet. Spinell von prächtiger blauer Färbung wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 86% Tonerde, 10% MgO, 3% MnO u. Spuren der Oxyde von Co u. Ti. (A. P. 1 775 870 vom 3/5. 1928, ausg. 16/9. 1930.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Synthetischer Spinell*. Künstlichen Spinell von der Farbe des Aquamarins erhält man durch Zusatz von 0,3% TiO₂ zu dem Ausgangsgemisch von Tonerde u. MgO. Beispiel: Man verwendet ein Gemisch von 92 Teilen Al₂O₃, 8 Teilen MgO, 0,12 Teilen Cr₂O₃, 0,025 Teilen CoO u. 0,3% TiO₂. (F. P. 687 661 vom 3/1. 1930, ausg. 12/8. 1930. D. Prior. 11/2. 1929.) DREWS.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Frank Adcock und Donald Turner, *Gasdichte Röhren aus reinem Aluminiumoxyd*. Durch geeignete Behandlung läßt sich Al₂O₃ in eine Form überführen, die beim Erhitzen auf etwa 1900° einen harten dichten Körper ergibt. Röhren aus diesem Material lassen sich im Knallgasgebläse glasieren. Diese glasierten Röhren, die bisher mit einem Durchmesser von 0,1" u. einer Länge von 2,5" hergestellt werden können, sind unempfindlich gegenüber starken Temp.-Änderungen u. bei gewöhnlicher Temp. prakt. gasdicht. (Journ. scient. Instruments 7. 327. Okt. 1930. National Physical Labor.) Lo.

Marg. Fritz-Schmidt, G. Gehlhoff und M. Thomas, *Die physikalischen Eigenschaften der Gläser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung*. IV. *Die Durchlässigkeit der Gläser im ultravioletten, sichtbaren und ultraroten Gebiet*. (III. vgl. C. 1930. II. 2686.) In einem Glase von 82% SiO₂ u. 18% Na₂O wurde SiO₂ in steigendem Maße durch andere glasbildende Oxyde ersetzt u. Farboxyde zugefügt. An diesen Gläsern wurden in allen Wellenlängen Absorptionsmessungen vorgenommen. Im Ultraviolett wurden die Durchlässigkeitspektren mittels eines Quarzspektrographen photograph. aufgenommen u. die Grenzen der U. V.-Durchlässigkeit in Kurven dargestellt. Im sichtbaren Gebiet wird die Durchlässigkeit mittels eines KÖNIG-MARTENSSCHEN Spektrophotometers gemessen. Im ultraroten Gebiet wird die übliche Anordnung des Spiegelspektrometers mit Thermosäule u. Galvanometer angewandt. Im Ultraviolett werden die Durchlässigkeitsgrenzen, im sichtbaren u. ultraroten Gebiet die Durchlässigkeitskurven angegeben. Auf Grund der Ergebnisse ist es möglich, Gläser mit den verschiedensten Durchlässigkeiten herzustellen. Das reiche Versuchsmaterial muß im Original eingesehen werden. (Ztschr. techn. Physik 11. 289—326. 1930. Berlin-Siemensstadt u. Weißwasser, O.-L., Osram G. m. b. H.) SALMANG.

E. Hüttemann, *Die wärmewirtschaftliche Durchprüfung einer Dampfzigelei*. (Tonind.-Ztg. 54. 1327—30. 1345—47. Okt. 1930.) FELÜCKE.

H. G. Schurech und G. R. Pole, *Die Messung der Spannungen zwischen Glasur und Scherben*. (Ceramic Ind. 15. 179—81. Aug. 1930. National Terra Cotta Soc. — C. 1930. II. 2032.) SALMANG.

Alexander Kreidl, Wien, *Erzeugung von weißen Grundglasuren auf Eisen*, dad. gek., daß die Viscosität der schm. Emaille durch den Zusatz von entsprechend großen Mengen wasserunl. Verbb. der Erdalkalien, besonders der Carbonate, zusammen mit den färbenden Bestandteilen auf der Mühle erhöht wird, unter gleichzeitiger Erhöhung des Tongehalts. — Die Erzeugnisse besitzen auch bei Armut an Sn gute Deckkraft. (D. R. P. 509 381 Kl. 48c vom 28/10. 1925, ausg. 8/10. 1930. Oe. Prior. 30/6. 1925.) KÜHLING.

Edward Danner, Toledo, V. St. A., *Ununterbrochene Herstellung von Tafelglas*, bei der das geschm. Glas oben einer abschüssigen Leitfläche zugeführt wird, sich abkühlend an der Leitfläche herabfließt, von deren unterem Rande als Glasschicht von mindestens Tafelbreite abfließt u. am Rande freihängend aufgenommen wird, 1. dad.

gek., daß man das Glas während des Herabfließens in geeigneter Strombreite an der abschüssigen Leitfläche in einer Umgebung von geeigneter regelbarer Temp. sich allmählich u. gleichmäßig so weit abkühlen läßt, daß es durch Abziehen vom unteren Rande der Glastafel als eine endlose Glastafel vorgeschriebener Breite u. Dicke erhalten werden kann. — 2. Einrichtung zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, gek. durch eine die Leitfläche ganz oder teilweise einschließende Kammer mit Mitteln zur Einstellung der Kammertemp. zwischen der Temp. des Glases u. der Außentemp., insbesondere Mittel zur Verstellung der Größe der Austrittsöffnung, vorzugsweise durch bewegliche Anordnung der die Austrittsöffnungen begrenzenden Wandteile. (D. R. P. 508 987 K. 32a vom 15/2. 1920, ausg. 3/10. 1930. A. Priorr. 3/5. 1916 u. 11/4. 1917.) KÜHLING.

Joachim Hempel, Polen, *Kieselzemente*. Die Zemente enthalten 60—70% SiO₂, 25—30% CaO u. 4—5% Al₂O₃ + Fe₂O₃. Sie werden erhalten durch Erhitzen von Kalksteinen von entsprechender Zus. auf Sinter- oder nahezu Sintertemp. u. Vermahlen. Die aus ihnen oder ihren Mischungen mit Portlandzement hergestellten, abge bundenen Erzeugnisse sind gegen Meerwasser, Säuren u. Alkalien sehr beständig. (F. P. 686 455 vom 12/12. 1929, ausg. 26/7. 1930.) KÜHLING.

Vulcan-Feuerungs Akt.-Ges., Deutschland, *Kalköfen*. (F. P. 685 592 vom 26/11. 1929, ausg. 11/7. 1930. D. Prior. 27/11. 1928. — C. 1930. I. 729 [D. R. P. 485 981].) KÜ.

Josef Klein, Wien, *Herstellung von Kunststeinen*. (D. R. P. 509 574 Kl. 80b vom 7/7. 1928, ausg. 8/10. 1930. — C. 1930. II. 293 [E. P. 320 357].) KÜHLING.

A. Hirschfield, London, *Mehrschichtige Platten für Wand- und Deckenbekleidung, elektrische Isolierung u. dgl.* Auf Platten aus Metall oder einem schalldämpfenden Material wie Zuckerrohr, Bananenfasern, Schilfrohr, Espartogras, Holzwolle, Sägespäne, Stroh, Kork oder Tang wird Leim oder ein anderer Klebstoff aufgebracht, dann eine oder beide Seiten der Platte mit einer Schicht Zement oder Asbest versehen u. diese aus mehreren Schichten bestehende Platte Hitze u. Druck ausgesetzt. Es können auch mehrere Schichten von schalldämpfendem Material verwendet werden, wobei zweckmäßig Platten von verstärkendem Material (Metall, Holz) zwischen den Schichten eingelagert werden. (E. P. 328 985 vom 8/2. 1929, ausg. 5/6. 1930.) BEIERSDORF.

Rheinhold & Co., Deutschland, *Porige Isoliermassen*. Bei der Herst. poriger Isolierkörper aus Gips, Zement o. dgl. unter Zusatz härtender Stoffe, wie Leim, Gelatine, Seifen o. dgl. u. gegebenenfalls Gerbmittel, wird der die Abbindung verzögernde oder sogar verhindernde Einfluß der Härtungsmittel durch Mitverwendung von Beschleunigungsmitteln, wie l. Sulfaten oder Doppelsulfaten, beseitigt. (F. P. 686 345 vom 9/12. 1929, ausg. 24/7. 1930. D. Prior. 5/3. 1929.) KÜHLING.

K. A. Alm, Stockholm, *Poröse Massen*. Derartige Prodd. werden gewonnen aus Zement mit gasentwickelnden Metallpulvern, wobei diese Stoffe trocken mit mittels Koksgrus hergestelltem Kalkmörtel gemischt werden; zum Gebrauch wird die Mischung mit W. versetzt. (Schwed. P. 66 436 vom 6/5. 1927, ausg. 27/11. 1928.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., *Herstellung von säurefesten Kitten und Ziegeln*. (Poln. P. 9 381 vom 3/1. 1928, ausg. 28/12. 1928. D. Prior. 8/1. 1927. Zus. zum Poln. P. 6877. Jugoslaw. P. 5 832 vom 27/12. 1927, ausg. 1/5. 1929. D. Prior. 8/1. 1927. Zus. zum Jugosl. P. 4600. — C. 1928. I. 2123 [E. P. 283 471].) SCHÖNFELD.

Wm. P. Mc Donald Construction Co., New York, übert. von: **Oscar H. Berger**, Birmingham, V. St. A., *Straßenbelagmasse*. (Can. P. 277 045 vom 1/11. 1926, ausg. 10/1. 1928. — C. 1927. I. 170 [E. P. 257114].) KÜHLING.

László Bolgar, Budapest, *Veredeln bituminöser Stoffe*. (D. R. P. 508 960 Kl. 80b vom 3/10. 1926, ausg. 4/10. 1930. — C. 1928. I. 455 [E. P. 277 291].) KÜHLING.

Cleves Kinkhead, Common clay. London: Readers' Lib. 1930. (250 S.) 8°. 6 d. net.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Sojiro Oka, *Über die Hygroskopizität von Harnstoff*. Die Hygroskopizität von Harnstoff läßt sich verringern durch Pressen in Kuchenform u. durch Schmelzen u. Ausgießen auf k. Platten. (Chem. News 141. 104. 15/8. 1930. Tokyo.) GRIMME.

K. Eckl, *Ein Beitrag zur Beurteilung verschiedener Salpeterformen an Hand brandenburgischer Versuchsergebnisse*. Bericht über vergleichende Düngungsverss.

mit Chilesalpeter, synthet. Natronsalpeter u. Kalksalpeter. Bei Getreide fällt der überwirkende Wirkungswert des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ auf, auch bei Kartoffeln steht er an der Spitze, während die beiden Na-Verbb. prakt. gleich waren. Bei Rüben übertraf auf leichten Böden der Chilesalpeter den NaNO_3 , auf besseren Böden war die Wrk. umgekehrt. (Fortschr. d. Landwirtsch. 5. 546—50. 15/8. 1930. Berlin-Lankwitz.) GRIMME.

Basil M. Bensin und **Alexander D. Kissel**, *Das Problem der Verwertung von Braunkohlen als Düngemittel*. Braunkohlen beeinflussen die biolog. Bodentätigkeit sehr günstig u. schaffen gute physikal. Verhältnisse. (Amer. Fertilizer 73. Nr. 8. 28 bis 30. 11/10. 1930. Prag.) GRIMME.

O. Engels, *Versuche über den Einfluß verschiedener Kalidüngarten auf den Ertrag und Stärkegehalt der Kartoffeln 1929*. Nach dem Ausfall der Verss. haben schwefelsaure Kalimagnesia u. K_2SO_4 besser abgeschnitten als 40%_{ig}. Kalisalz. (Ernährung d. Pflanze 26. 409—11. 15/9. 1930. Speyer.) GRIMME.

Nathan R. Smith und **Harry Humfeld**, *Einfluß von Roggen- und Wickengründung auf die Mikroflora, Nitrate und die Wasserstoffionenkonzentration von zwei sauren und neutralisierten Böden*. Gründungsart erhöht den Geh. der Böden an Bodenbakterien u. stimuliert die Nitratbildung, vor allem in alkal. oder neutralen Böden. (Journ. agricult. Res. 41. 97—123. 15/7. 1930.) GRIMME.

H. E. Steiner, *Einfluß zugefügter Düngesalze auf die Saugkraft des Bodens*. Düngung mit 40%_{ig}. Kalisalz u. NaNO_3 erhöht die Bodensaugkraft um so mehr, je geringer der W.-Geh. des Bodens u. das Bodenvolumen ist. (Fortschr. d. Landwirtsch. 5. 550—52. 15/8. 1930. Wien.) GRIMME.

Erika Freiin von Oldershausen, *Der Einfluß künstlicher Bodensäuerung auf Boden und Pflanzenwachstum*. Vf. kommt zu folgenden Schlüssen: Der Versäuerungsgrad des Bodens steht im engsten Zusammenhange mit seiner Entbasung, die Versäuerung bewirkt eine Peptisation der Bodenteilchen mit Vergrößerung der Bodenoberfläche u. Verkleinerung der Durchlässigkeit für W. Das Wachstum leidet auf versäuerten Böden nicht nur durch die Acidität, sondern auch durch die veränderten physikal. Verhältnisse u. die Verarmung an Nährstoffen infolge Entbasung. Kalkung hebt die Entbasung auf u. schafft günstigere physikal. Verhältnisse, vermag aber nicht die Nährstoffe zu ersetzen, so daß mit ihr eine künstliche Nährstoffzufuhr parallel gehen muß. (Journ. Landwirtsch. 78. 241—87. 1930. Göttingen.) GRIMME.

W. O. Robinson, *Über chemische Phasen in überschwemmten Böden*. Die Bodenil. von überschwemmten Böden ist sehr verschieden von der lufthaltiger Böden. Sie ist reich an Fe u. Mn, an Ca, Mg, H_2S u. Sulfiden. Die Lsg. entsteht unter Einw. von aus Humus gebildeter CO_2 . In Abwesenheit von organ. Substanz findet die Auflösung nicht statt. Kurze Überflutung steigert nicht den Säuregeh., mit obiger Ausnahme. Die Gasproduktion in überfluteten Böden wird durch Grünalgen der Chlamydomonosgruppe sehr verzögert. Bei Abwesenheit dieser Algen besteht das gebildete Gas vor allem aus CH_4 u. H_2 . Algen wirken auf diese zers., so daß nur noch N u. CO_2 gebildet werden. Die Fe- u. Mn-Verbb. in überfluteten Böden wirken giftig. (Soil Science 30. 197—217. Sept. 1930.) GRIMME.

J. G. Smith und **P. L. Gile**, *Die Adsorption der Anionen von sauren Farbstoffen durch Bodenkolloide*. Exakte Verss. ergaben, daß eine Adsorption von Anionen saurer Farbstoffe durch Bodenkolloide prakt. nicht in Frage kommt. (Journ. agricult. Res. 41. 401—13. 1/9. 1930.) GRIMME.

R. Albert, *Allitische Braunerde als Übergangsbildung zu tropischer Roterde und Laterit*. Die aus dem äußerst niederschlagsreichen Gebiete des Kamerunberges stammenden Urwaldböden sind braun gefärbt u. befinden sich nach der Analyse in weit fortgeschrittenem Übergang zur trop. Roterde. Ihr Humusgeh. ist relativ hoch, die organ. Substanz ist sehr weit zers., die Bodenrk. ist neutral, der Geh. an austauschbarem CaO hoch, woraus sich auf absorptiv gesätt. Humat-Silicatkomplex schließen läßt. Trotz des Reichthums an feinsten Teilchen sind die Böden sehr wenig plast., sondern stark wasserdurchlässig. Das Absorptionsvermögen von 100 g Feinerde betrug für K_2O bis zu 400 mg, für P_2O_5 bis zu 750 mg. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A 18. 1—5. 1930. Eberswalde.) GRIMME.

T. J. Dunnewald, *Der Einfluß organischer Stoffe auf den Boden*. Die Zus. der organ. Substanz wird durch den Boden, auf welchem sie wächst, beeinflusst. So wurden in Tannennadeln, die auf kalkreichem Boden gewachsen waren, mehr bas. Stoffe gefunden, als in solchen, die von saurem Boden stammten. Die Nadeln von saurem Boden ($\text{pH} = 6,0$) enthielten 1,64% MgO, CaO, die von Kalkboden ($\text{pH} = 7,5$) 5,73% MgO, CaO.

Ebenso ändert sich die Löslichkeit der organ. Stoffe in den Nadeln u. Blättern. Extraktion mit 10%_{ig}. NH₄(OH). Nadeln von saurem Boden geben 14,58% ihrer organ. Substanz ab, die von Kalkboden nur 4,73%. Dementsprechend ändert sich auch die Zus. u. Rk. der gebildeten Humusschicht. Milder u. saurer Humus. Hierdurch wird auch eine mehr oder weniger stärkere Auswaschung der Mineralstoffe veranlaßt. (Journ. amer. Soc. Agronomy 22. 713—18. Aug. 1930. Laramie, Univ. of Wyoming, Departm. of Agronomy.) SCHULTZE.

L. D. Bayer, *Der Einfluß organischer Substanz auf verschiedene physikalische Eigenschaften des Bodens*. Vier verschiedene Böden werden mit H₂O₂ oxydiert u. die Eigg. der oxydierten u. nicht oxydierten Proben in bezug auf Absorptionsfähigkeit für Kationen (NH₄), Wasserabsorption, Plastizität u. Schlämmeigg. geprüft. Der Anteil der organ. Substanz an der Absorptionsfähigkeit des Bodens für Kationen beträgt 30—60%. Durch Oxydation geht diese Fähigkeit zurück. Von der Wasserabsorptionsfähigkeit fällt 20—40% auf die organ. Substanz des Bodens. Die Oxydation der organ. Bodensubstanz bewirkt einen erheblichen Rückgang der oberen u. unteren Plastizitätsgrenze. Durch die Oxydation wird der Anteil der abschlämmbaren Teile des Bodens gesteigert. (Journ. amer. Soc. Agronomy 22. 703—08. Aug. 1930. Ohio, Departm. of Agronomy, Agricultural Exper. Stat.) SCHULTZE.

Florence G. Tenney und Selman A. Waksman, *Zusammensetzung organischer Bodensubstanzen und ihre Zersetzung im Boden*. V. Zersetzung verschiedener chemischer Komplexe in Pflanzenstoffen unter anaeroben Bedingungen. (IV. vgl. C. 1929. II. 1732.) Unter anaeroben Bedingungen zersetzen sich Pflanzenstoffe im allgemeinen sehr viel langsamer als unter aeroben Bedingungen. Dies ist im Gegensatz zu Cellulosen u. Hemicellulosen besonders auffällig bei Ligninen u. organ. N-Verbb. Diese Tatsachen erklären die Verschiedenheit in der chem. Beschaffenheit des Hoch- u. Niedermoores. Während die organ. Substanz des Niedermoores sich durch hohen Protein- u. Lignin- geh. auszeichnet, enthält das Hochmoor große Mengen Cellulosen, Hemicellulosen u. ätherlösliche Stoffe. Aerobe u. anaerobe Zersetzungsvers. mit Getreide- u. Reisstengeln, Eichenblättern, Alfalfa u. Sphagnum bei 25—28°, deren Ergebnisse graph. dargestellt sind. Der schnelle Abbau der Cellulosen u. Hemicellulosen im Niedermoor geht auf Mikroorganismen zurück, die diesen Abbau als Energiequelle benutzen. (Soil Science 30. 143—60. Aug. 1930. New Jersey, Agric. Exper. Stat.) SCHULTZE.

Franz Klein, *Die neueren Patente auf dem Gebiete des Pflanzenschutzes*. (Metallbörse 20. 1797—99. 1910—11. 27/8. 1930.) SCHÖNFELD.

J. C. Munch, James Silver und E. E. Horn, *Pulver von roten Meerzwiebeln als Rattengift*. Nur die Meerzwiebeln mit rottem Inneren wirken giftig auf Ratten. Da die Giftigkeit der einzelnen Exemplare stark schwankt, soll Pulver aus einer genügend großen Anzahl hergestellt werden, um eine einigermaßen konstante Wrkg. zu zeigen. Man zerschneidet die Zwiebeln am besten in Stücke von 1/2—1 cm, trocknet sie schnell bei etwa 80°, pulvert dann u. hebt das Pulver in gut geschlossenen Gefäßen auf. Im Mittel beträgt die tödliche Dosis 250 mg Pulver pro kg Ratte. In Form 10%_{ig}. Zubereitungen nehmen Ratten leicht das Mehrfache dieser Menge auf. Andere Haustiere verweigern entweder die Aufnahme, oder reagieren nur mit Erbrechen. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 19. 837—40. Aug. 1930. U. S. Department of Agriculture.) HERTER.

Jorge Magnin, Alberto Zwanck, Ernesto Garrassino und Fernando Gaudy, *Die Rattenbekämpfung mit Schwefeldioxyd*. Das SO₂ wurde im Apparat von CLAYTON entwickelt. Vff. haben eine Methode zur Best. des SO₂ in der Luft ausgearbeitet (Prinzip: Reduktion von J₂ durch SO₂ zu HJ). — Eine Konz. von 1% SO₂ in der Luft ist für Ratten sicher tödlich. (Semana médica 37. 166—72. 17/8. 1930.) WILLST.

J. Bohec, *Räucherung und Rattenbekämpfung an Bord von Schiffen*. Sammelbericht. (Ann. Hygiène publ. ind. sociale 8. 579—99. Okt. 1930.) GRIMME.

Charles H. Richardson und Harold H. Shepard, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Toxizität von Nicotin, Pyridin und Methylpyrrolidin für Moskitolarven*. Die Giftigkeit von Nicotin steigt mit dem Ansteigen von p_H der Lsg. Ebenso verringert sich die Giftigkeit von Pyridin u. Methylpyrrolidin mit Ansteigen der Säurekonz. Überhaupt sind die freien Basen wirksamer als deren Sulfatsalze. (Journ. agricult. Res. 41. 337—48. 15/9. 1930.) GRIMME.

A. Karsten, *Der Analysenfilteransatz zur Untersuchung landwirtschaftlicher Produkte*. (Vgl. auch C. 1930. II. 1163.) Vf. beschreibt einen Filteransatz, wodurch man in wenigen Augenblicken die Höhensonne in eine Analysenquarzlampe ver-

wandeln kann. (Fortschr. d. Landwirtsch. 5. 552—53. 15/8. 1930. Berlin-Wilmersdorf.)

GRIMME.

Paul Vageler, *Zur Kenntnis des Baues der Sorptionskomplexe arider Böden als Grundlage der Beurteilung der Versalzungsgefahr und der Kalidüngungsfrage der ariden Tropen und Subtropen*. Zur Best. der totalen Sorptionskapazität in Milliäquivalenten (T') u. der vorhandenen totalen Basenmenge (S), aus denen sich in bekannter Weise die Sättigung (V) berechnen läßt, werden die zu untersuchenden ariden Böden mit 2 verschiedenen Mengen $\frac{1}{10}$ -n. NH_4Cl -Lsg. mindestens 24 Stdn. geschüttelt. Ein aliquoter Teil des Filtrats wird je nach Rk. mit Lauge oder Säure neutralisiert. Dann wird mit überschüssigem neutralem Formalin versetzt u. die freiwerdende HCl titriert. Untersucht wurden zahlreiche Böden aus Persien u. dem Sudan. Sie besitzen alle einen Totalalkaligeh. über 0,5% u. zeigten eine Sättigung von 100%, haben keine Austauschacidität u. keine Restacidität. Die Sorptionskapazität der Sudanböden ist im Mittel rund 7-mal so groß wie die der Perserböden, erstere versalzen somit bedeutend schwerer als letztere. Vf. hält das Verhältnis: Alkalien/Sorptionskapazität für einen direkten Maßstab der Versalzungsgefahr. Die q -Werte der Capillaritätskurven laufen symbath mit dem Alkaligeh., entsprechend einer zunehmenden Langsamkeit der W -Bewegung im Boden. Trotz ihres hohen Basengeh. reagieren die Böden deutlich auf eine K_2O -Zufuhr. (Ernährung d. Pflanze 26. 393—94. 412—14. 440—42. Berlin.) GRIMME.

Antonin Němec, *Ein neues Verfahren zur Auswertung chemischer Düngungsbedürftigkeitsmethoden auf die Bestimmung der Wirkung phosphorsäurehaltiger Düngemittel*. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A 18. 48—56. 1930. Prag-Dejvice. — C. 1930. II. 790.)

GRIMME.

George John Bouyoucos, *Vergleich von Hydrometernmethode und Pipettenmethode für die Durchführung mechanischer Bodenanalysen mit neuer Versuchsanordnung*. Eine schnellere Ausführung von Schlämmanalysen nach der Hydrometernmethode wird eingehend beschrieben u. die erhaltenen Resultate mit denen der Pipettenmethode verglichen. (Journ. amer. Soc. Agronomy 22. 747—51. Aug. 1930. Michigan State Coll., Soils Section.)

SCHULTZE.

Tr. Baumgärtel und **H. Butenschön**, *Kritische Experimentalstudien zur mikrobiologischen Bodenanalyse*. (Vgl. C. 1930. II. 1904.) In zahlreichen Dauerdüngungsverss. mit verschiedenen Düngungskombinationen ließ sich immer Azotobacter chroococcum mit Hilfe der BEYERUNKSchen Anreicherungskultur nachweisen. Bei allen Serien war eine Begünstigung des Azotobacterwachstums durch P_2O_5 -Düngung u. eine Hemmung des Azotobacterwachstums durch N -Düngung festzustellen. Bei Kalidauerdüngung ließ sich teils eine Begünstigung, teils eine indirekte Störung des Azotobacterwachstums nachweisen. Während nämlich in den kalidauergedüngten Bodenproben anfänglich ein wachstumsfördernder Einfluß festzustellen war, trat im Verlauf der weiteren Entw. des Azotobacters insofern eine Störung auf, als unter dem Einfluß der Kalidüngung nicht nur Azotobacterzellen, sondern auch Bodenprotozoen zu üppiger Entw. kamen, welche die Azotobacterhaut durch Phagozytose zerstörten. (Landwirtschaftl. Jahrbch. 72. 255—68. 1930. München, Techn. Hochschule.) SCHULTZE.

Arao Itano und **Satiyo Arakawa**, *Untersuchung über die Azotobactermethode nach Winogradsky in Hinsicht auf seine Anwendbarkeit für Böden japanischer Reisfelder*. Bei der Best. der Produktivität von Reisboden nach der Azotobactermethode wurden keine übereinstimmenden Resultate erhalten. Dies dürfte in erster Linie auf die große Differenz zwischen dem pH -Optimum der Reisböden u. dem des Azotobacter zurückzuführen sein. Tabellen u. Photographien von Azobacterkulturen. (Ber. Ohara-Inst. landwirtschaftl. Forsch. 4. 365—70. 1930.)

SCHULTZE.

Arao Itano und **Satiyo Arakawa**, *Anwendung der Antimonlektrode für die pH -Bestimmung*. II. *pH -Bestimmung in Böden*. (I. vgl. C. 1930. II. 587.) In 34 Böden wurde die pH -Konz. mit der Chinhydrion- u. Antimonlektrode bestimmt u. eine Übereinstimmung für $\text{pH} = \pm 0,2$ gefunden. Die Antimonlektrode kann auch für die pH -Best. von schwefelhaltigen Bodenextrakten benutzt werden, während die Chinhydronelektrode hier versagt. (Ber. Ohara-Inst. landwirtschaftl. Forsch. 4. 383—94. 1930.)

SCHULTZE.

P. Kamerman, *Mitteilungen über die colorimetrische pH -Bestimmung in alkalischen Böden*. Die mit 32 Böden ausgeführten Verss. ergaben, daß nur die elektrometr. Best. einwandfreie Werte gibt, bei colorimetr. Best. beträgt der mittlere Fehler 0,2, bei alkal. Böden darf die colorimetr. Best. nicht angewandt werden. (Journ. South African chem. Inst. 13. 59—63. Juli 1930.)

GRIMME.

Maurice Nicloux, *Bestimmung des Kohlenstoffs im Boden, Carbonatkohlenstoff und organischer Kohlenstoff*. (Vgl. C. 1930. I. 887. 2471.) Eine mikroanalyt. Methode wird beschrieben, mit welcher die Gesamt-C-Menge, als auch die Carbonat-C-Menge, u. hieraus als Differenz die organ. C-Menge mit 2⁰/₁₀g. Genauigkeit bestimmt werden kann. Getrennte Oxydation in 2 Stufen (Kaliumjodid, Chromschwefelsäure) zur Vermeidung der CO-Bldg. C-CO₂-Best. durch Verdrängen mit HCl. Abbildungen von Mikroapparaten (Straßburg). (Ann. Science agronom. Française 47. 334—414. Mai-Juni 1930.) SCHULTZE.

Herbert A. Lunt, *Die Bestimmung der Carbonate im Boden*. SCHOLLENBERGER (C. 1930. II. 2036) empfiehlt die Verwendung verd. starker Säuren u. von FeCl₂ bei tiefen Temp., Vf. hat mit schwachen Säuren (Essigsäure) gute Resultate erzielt. Der mit starken Säuren in carbonatfreien sauren Böden erhaltene CO₂-Wert stimmt mit der Differenz der mit Salzsäure bzw. Essigsäure erhaltenen CO₂-Werte aus carbonathaltigen Böden überein. (Science 72. 295. 19/9. 1930. Connecticut agricult. experiment. Station, Dep. of soils.) L. WOLF.

M. Francis Morgan, *Eine einfache Nitratstickstoffbestimmung im Boden und anderen Extrakten mittels einer Tüpfelplatte*. Es wird versucht, den qualitativen NO₃-Nachweis mit Diphenylamin quantitativ zu gestalten. Lsg. von 0,05 g auf 25 ccm H₂SO₄. Fleckenplatte mit kleinen Vertiefungen, in die 4 Tropfen Diphenylaminlsg. u. 1 Tropfen der Bodenlsg. gegeben wird. Genauigkeitsbereich bei 1—25 mg NO₃-N pro kg Boden. Liegen große NO₃-N-Mengen vor, so muß vorher entsprechend verdünnt u. umgerechnet werden. Ferner wird eine Farbenskala für verschiedene Blauschattierungen angegeben, nach welcher sich die Diphenylaminfärbung noch genauer verwerten läßt. Vergleichende Bodenanalysen nach DEVARDA u. mit Diphenylamin. (Science 71. 343—44. 28/3. 1930.) SCHULTZE.

Selman A. Waksman und Kenneth R. Stevens, *Kritische Studie über die Bestimmungsmethoden für Menge und Eigenschaften der organischen Bodenstoffe*. (Vgl. C. 1930. II. 1599.) Die bisher üblichen Methoden zur Best. der organ. Substanz im Boden werden besprochen. Die Humusberechnung nach dem C-Geh. (Faktor 1,724), sowie nach dem N-Geh. (C/N = 1/10) u. der Alkalilöslichkeit liefern schlecht übereinstimmende Werte. Es wurde gefunden, daß die organ. Substanz des Bodens in zwei Hauptgruppen zerfällt, den ligninähnlichen Prodd. (Humuslignin) u. den N-haltigen Komplex (Bodenprotein). Zu diesen beiden Hauptgruppen gesellen sich noch geringe Mengen von Fetten, Wachsen, Harzen u. KW-stoffe. Unter Berücksichtigung dieser Stoffe wird eine Analysenmethode entwickelt, mit welchen 90—95% der organ. Bodensubstanz in einzelne Gruppen von bestimmter Zus. zerlegt u. ermittelt werden können. (Soil Science 30. 97—116. Aug. 1930. New Jersey, Agricultural Exper. Stat.) SCHULTZE.

L. L. English, *Methode zur Bestimmung der nach der Bespritzung von Citrusblättern zurückgehaltenen Ölmengen*. 50 Ausschnitte von je 10 qcm der Blätter werden in geeigneter Weithalsflasche zweimal mit je 50 ccm Ä. 1 Min. lang geschüttelt. Vereinigte Ä.-Lsgg. (Filter mit 10 ccm Ä. auswaschen) an der Luft auf 20—25 ccm konz., in BABCOCK-Glas mit 5 ccm 0,5-n. H₂SO₄ versetzen u. bei 50° Ä. verjagen, auffüllen mit 0,5-n. H₂SO₄ u. bei 80—85° in geheizter Zentrifuge 1 Min. bei 2000 Touren ausschleudern. Alles auf den Blättern nach der Spritzung haften gebliebene Öl des Spritzmittels wird so bestimmt u. auf die Blattmasse berechnet. (Journ. agricult. Res. 41. 131—33. 15/7. 1930.) GRIMME.

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm (Erfinder: B. Colbjörnson), *Aufschließen von Phosphaten*. (Schwed. P. 64 885 vom 23/1. 1926, ausg. 3/4. 1928. — C. 1927. I. 2862 [E. P. 264 867].) DREWS.

L. Adalantado Barcelona, *Herstellung von Superphosphaten*. (E. P. 333 518 vom 9/5. 1929, ausg. 11/9. 1930. — C. 1930. I. 1996 [F. P. 671 833].) DREWS.

Comp. Générale des Superphosphates Pyrénéens (Soc. an.), Frankreich, *Phosphatdüngemittel*. Mischungen von Rohphosphaten u. SiO₂ oder kieselsäurereiche Rohphosphate werden im Drehofen geglüht, die entweichenden Dämpfe von P₂O₅ zwecks Gewinnung wasserlöslicher Phosphate in bas. Absorptionsmitteln aufgefangen, die Lsgg. eingedampft u. die Abdampfrückstände mit den aus dem Drehofen kommenden Schlacken vereinigt, welche citratlösliche Phosphate enthalten. (F. P. 686 502 vom 12/12. 1929, ausg. 28/7. 1930. Belg. Prior. 20/12. 1928.) KÜHLING.

H. Wigglesworth, New York, **U. Orlandi und G. Levi**, Rom, *Düngemittel*. E. P. 326 814 vom 14/11. 1928, ausg. 17/4. 1930. — C. 1930. II. 608 [F. P. 363 86].), KÜ.

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm (Erfinder: J. Gelhaar), *Düngemittel*. (Schwed. P. 65 974 vom 28/11. 1927, ausg. 18/9. 1928. — C. 1929. I. 2348 [E. P. 301 387].) DREWS.

Soc. Chimique de la Grande Paroisse, Azote et Produits Chimiques, Frankreich, *Mischdüngemittel*. In den gemäß dem Hauptpatent erhältlichen Mutterlaugen werden gleichmolekulare Mengen NaNO_3 u. KCl gel. Das durch doppelte Umsetzung entstehende KNO_3 scheidet sich zugleich mit dem in den Mutterlaugen enthaltenen NH_4Cl aus. (F. P. 36 710 vom 11/1. 1929, ausg. 2/8. 1930. Zus. zu F. P. 679 017: C. 1930. I. 3716.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Calciumcyanamid*. Man erhält staubfreies u. nicht ätzendes CaCN_2 durch Zusammenmischen mit einem festen NH_3 -Salz, wie NH_4NO_3 , oder mit fester H_3PO_4 . Das aus dem NH_3 -Salz entweichende NH_3 kann durch Erhitzen des Gemisches auf 150° gewonnen werden, wobei ein körniges Prod. entsteht, falls NH_4NO_3 benutzt wurde. Das CaCN_2 kann auch zuerst mit fester H_3PO_4 u. dann mit NH_4NO_3 behandelt werden. (E. P. 333 353 vom 1/7. 1929, ausg. 4/9. 1930.) DREWS.

Charles Harnist, Boulogne, Frankreich, *Verfahren zur Herstellung eines selektiven Bodensterilisationsmittels aus organischen Abfallstoffen*. (D. R. P. 506 484 Kl. 451 vom 28/2. 1923, ausg. 4/9. 1930. F. Priorr. 1/3. u. 22/9. 1922. — C. 1925. I. 1648 [Schwz. P. 106 785].) SARRE.

Chemische Fabrik Ludwig Meyer, Mainz, *Saatgut trockenbeize*, gemäß D. R. P. 494 305, dad. gek., daß an Stelle der H_3AsO_4 oder der H_3AsO_3 solche anorgan. As-Verbb. treten, die H_3AsO_4 oder H_3AsO_3 abspalten können, mit oder ohne Beifügung anderer Fungicide oder Füllstoffe. — Z. B. verwendet man Mischungen von CuCO_3 mit Zinkarsenit bzw. Zinkarsenat, wobei die Zn-Salze unter dem Einfluß der Atmosphärien zersetzt werden. (D. R. P. 500 144 Kl. 451 vom 28/8. 1924, ausg. 18/6. 1930. Zus. zu D. R. P. 494 305; C. 1930. II. 1905.) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: K. Marx und H. Wesche), *Saatgutbeize*. (Schwed. P. 65 928 vom 10/6. 1927, ausg. 4/9. 1928. D. Prior. 16/8. 1926. — C. 1929. I. 287 [F. P. 635 436].) DREWS.

Chemische Fabrik Ludwig Meyer, Mainz, *Saatgutbeize und Schädlingsbekämpfungsmittel*, gek. durch die Verwendung von Jodarsenverbb. mit oder ohne Beigabe von anderen Fungiciden, Insekticiden u. Füllpulvern. — Z. B. verwendet man eine Mischung von 80 g Arsenitridid u. 920 g Kaolin oder 20 g Arsenitridid, 80 g Quecksilberchlorid u. 900 g Kaolin. (D. R. P. 505 180 Kl. 451 vom 10/11. 1926, ausg. 19/8. 1930.) SARRE.

Mitteldutsche Teerprodukten- und Dachpappen-Fabrik, Kassel, *Schädlingsverteilungsmittel*, gemäß D. R. P. 497 479, 1. dad. gek., daß es bei allen Schädlingen, also auch zu fungiciden Zwecken, Verwendung findet. — 2. dad. gek., daß es in Form einer Emulsion Verwendung findet. (D. R. P. 504 785 Kl. 451 vom 4/8. 1926, ausg. 7/8. 1930. Zus. zu D. R. P. 497 479; C. 1930. II. 1906.) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: K. Marx und H. Wesche), *Schädlingsbekämpfungsmittel*. (Schwed. P. 65351 vom 17/5. 1927, ausg. 12/6. 1928. D. Prior. 18/5. 1926. — C. 1929. I. 287 [E. P. 271 480 usw.].) ALTPETER.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin (Erfinder: Karl Görnitz und Rudolf Zimmermann, Berlin), *Mittel zur Bekämpfung von tierischen Pflanzenschädlingen*, bestehend aus Dipenten. — Z. B. werden 400 g Dipenten, 215 g Fichtenharz, 20 g Ätzkali u. 365 g W. zusammengekocht, u. die so erhaltene Brühe dient in 10%ig. Emulsion als Spritz- oder Pinselmittel. (D. R. P. 504 333 Kl. 451 vom 4/6. 1925, ausg. 2/8. 1930.) SARRE.

Charles W. Drury, Toronto, Canada, *Insekticides Mittel*, bestehend aus einem pulverigen Gemisch von Alkalihydroxyd, z. B. NaOH , u. As_2O_3 . (Can. P. 275 563 vom 17/9. 1926, ausg. 22/11. 1927.) SARRE.

Walter O. Snelling, Allentown, V. St. A., *Schutz von Bäumen gegen Schädlinge*. Als Klebstoff für Kleberinge benutzt man geschwefelte oder besser nicht vollständig geschwefelte Öle, insbesondere pflanzliche Öle, wie z. B. Mais-, Baumwollsaamen-, Sojabohnen-, Rapsöl usw., gegebenenfalls im Gemisch mit einem Harz. (A. P. 1 745 725 vom 30/9. 1925, ausg. 4/2. 1930.) SARRE.

Davey Tree Expert Co., übert. von: Paul H. Davey und Homer L. Jacobs, Kent, und James A. Davey, Connecticut, V. St. A., *Behandlung von Bäumen*. (A. P.

1 756 453 vom 2/1. 1929, ausg. 29/4. 1930. Can. Prior. 10/10. 1927. — C. 1929. II. 2095 [Can. P. 267 960].) SCHÜTZ.

E. Kayser, *Microbiologie agricole*. 5e ed. 2. vol. Coll. Encyclopédie agricole Wery. Paris: J.-B. Baillière et fils 1930. (754 S.) les 2 vol. Br.: 36 fr.; cart.: 48 fr.
Armo Teräsvaari, Über die Bodenacidität, mit bes. Berücks. des Elektrolytgehaltes der Bodenaufschlammungen. Helsingfors: Akadem. Buchh. 1930. (207 S.) gr. 8°. nn. Fmk. 50.—.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

G. Gerth, *Beitrag zur Flotation nichtsulfidischer Mineralien*. Es wird über Flotationsverss. mit Sn-Erzen berichtet, die zur Erforschung der Ursachen der flotativen Trennung des Zinnsteines von seinen Gangmineralien Quarz u. Glimmer unternommen wurden. Man drückt den Quarz u. hebt den Zinnstein in den Schaum, wenn man der Trübe im Flotationsapp. einerseits als drückende Reagenzien eine Natriumsilicatlg. u. eine Säure oder ein sauer reagierendes Salz, u. andererseits als Sammler u. Schäumer Natriumoleat zusetzt. Dabei wurden Metallausringen von über 90% erzielt. Die Ursache des Quarzdrückens ist in der Bldg. eines SiO₂-Gels, welches das zu drückende Material umgibt, zu suchen. Nach diesem Verf. können wahrscheinlich alle diejenigen nichtsulfid. Mineralien, die in der Hauptsache durch Quarz, Glimmer u. andere Silicate verunreinigt sind, durch Flotation angereichert werden. (Metall u. Erz 27. 527—28. Okt. 1930. Freiberg [Sa.], Bergakademie.) WILKE.

W. Petersen, *Beitrag zur Flotation nichtsulfidischer Mineralien. Nachtrag*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Verwendung von Alkalisilicaten mit sauren Salzen wurde auch bei der Aufbereitung von Ölsanden angewandt. Es handelt sich darum, den von einem Ölfilm überzogenen Quarz von dieser Ölhaut zu befreien. Verss. ergaben eine wesentliche Verbesserung des Aufbereitungserfolges bei Verwendung von Wasserglas u. Eisenchlorid gegenüber den Verss. ohne dieselben. Die Abgänge sind nahezu frei von Öl (0,5—1%). Der rohe Ölsand muß zur Anritzung der Ölhaut mit den Mühlen gemahlen oder gerührt werden. (Metall u. Erz 27. 528—29. Okt. 1930.) WILKE.

W. E. Harris, *Die Behandlung gemischter Konzentrate aus Sulfiderzen*. Auslaugverss. wurden mit geröstetem Konzentrat aus Amuletzen angestellt, das 32% Zn, 6,3% Cu enthielt, u. mit einem gerösteten Cu-Konzentrat mit 72% Cu auf 12% Cu gebracht worden war. Die Laugfl. enthielt 21% H₂SO₄. Nach dem Laugen u. dem Fällen des Fe u. SiO₂ enthielt die Fl. 8,84% Zn u. 3,09% Cu; sie wurde mit H₂SO₄ auf 1% angesäuert u. mit unl. Pb-Anoden elektrolysiert, wobei 75% des vorhandenen Cu ausgeschieden wurden u. die Endlg. etwa 0,8% Cu enthielt. Die Behandlung der Rückstände wurde nach den Grundzügen des Wälzverf. durchgeführt, u. festzustellen, ob das Zn u. unter Umständen auch Pb verflüchtigt u. als ZnO oder PbO gewonnen werden kann. Es wurde eine M. mit 18,8% Zn, 2,95% Cu, 0,14 oz Au u. 4,24 oz Ag zu den Verss. verwendet. Das Zn konnte verflüchtigt werden, u. der Rückstand war von solchem Aufbau, daß er zum Schmelzen zwecks Cu-Steingewinnung geeignet war. (Chem. News 141. 123—24. 28/8. 1930. Base Metals Extraction Co., Ltd.) WILKE.

Robert Cordonnier, *Die Agglomeration des Hochofenstaubes und die Behandlung von Eisencarbonatmineralien mittels des „Greenawalt“-Verfahrens*. In den die Minette verarbeitenden Hochofen enthält der Staub 36—38% Fe u. das Agglomerat etwa 44—45%. Das Prod. sieht einem Koks sehr ähnlich, dessen Poren sehr groß sind. Wegen dieser hohen Porosität bietet die gewonnene M. den Hochofengasen eine größere Berührungsfläche dar, als das Mineral selbst, u. die Red. ist dann viel leichter, was sich beim Zusatz dieses Materials zur Beschickung günstig auswirkt. Es folgt dann eine sehr eingehende Beschreibung des Verf. Nicht allein S, CO₂ u. W. werden durch das Greenawaltverf. entfernt, sondern auch die flüchtigen Verbb. des Zn, As u. Sb. (Rev. Métallurgie 27. 467—78. Sept. 1930.) WILKE.

E. Feil, *Der Ausschuß in der Gießerei*. Näher eingegangen wird auf die hauptsächlichsten anderen Ausschußarten als die, die durch die Führung eines Kupolofens entstehen, u. auf deren Verhinderung. Sekundärer Ausschuß, d. h. Ausschuß, bei dem das Gußstück gesund ist, aber durch unrichtiges Gefüge u. schlechte Eigg. den Beanspruchungen bei der Verwendung nicht genügen konnte, ferner Bruchursachen, die auf die Betriebsweise zurückzuführen sind, wie Ermüdungserscheinungen oder durch S-Aufnahme aus schlechtem Brennstoff verursachter Bruch, finden keine Berücksichtigung. (Gießerei-Ztg. 27. 557—64. 15/10. 1930. Amberg.) WILKE.

J. F. Horak, *Die basische Siemens-Martinschlacke als wertvolles Hochofenmaterial*. Die Wiedergewinnung des Fe- u. besonders des Mn-Geh. der Schlacke u. ihre Basizität stellen einen großen Wert dar. Die bas. Siemens-Martinofenschlacke hat einen höheren F. als die Schlacke der Heizöfen u. Ausgleichgruben wegen ihres bas. Charakters. Da sie auch eine geringere D. hat, so gehen die zugesetzten Schlackenstücke nicht schneller als die gesamte Beschickung durch den Hochofen, was bei den anderen Schlacken aber umgekehrt ist. Die Mn-Wiedergewinnung schwankt zwischen 45 u. 75% entsprechend den Bedingungen. Der P-Geh. der Siemens-Martinschlacke ist natürlich ein sehr unerwünschter Bestandteil u. beschränkt den Anwendungsbereich auf die Herst. von bas. Roheisen oder einige Sorten Gießerei-Fe mit höherem P-Geh. Die Basizität der Schlacke ermöglicht es, den Kalkzusatz der Charge zu erniedrigen, was vorteilhaft ist, da Kalk als ein notwendiges Übel betrachtet wird. Der Hauptvorteil liegt aber im Mn-Geh. der Schlacke, der den Mn-Geh. des gewonnenen Roheisens erhöht. Die Vorteile eines höheren Mn-Geh. im Roheisen für Siemens-Martinöfen sind wie folgt: Es herrscht eine bessere Reinigungswrkg. im Ofen, was einen besseren u. reineren Stahl ergibt, einen höheren Durchsatz u. eine Verringerung der Kosten bewirkt. Die Menge des zuzusetzenden Fe-Mn wird hierdurch auch verringert. Alles in allem muß für jede Fabrik ausgerechnet werden, ob sich der Schlackenzusatz zum Hochofen lohnt. (Iron Age 126. 980—81. 1046. 9/10. 1930. Coatesville [Pa.], Lukens Steel Co.) WILKE.

M. Waehlert, *Nickelgußeisen in Theorie und Praxis*. (Vgl. C. 1930. II. 3331.) Aus dem bisher Bekannten ergibt sich, daß sich ein Ni-Zusatz allein überall dort empfiehlt, wo es sich um Kornverfeinerung, Erzielung größerer D., Ausgleich der Härte in schweren u. leichten Querschnitten, Steigerung der Bearbeitbarkeit, Vermeidung innerer Spannungsrisse, Verminderung des Ausschusses, Verminderung des Wachsens u. Erhöhung der Laugenbeständigkeit handelt. Ni u. Cr wird dort verwendet, wo Steigerung des Verschleißwiderstandes, Erhöhung der Festigkeit, Steigerung der Säurebeständigkeit u. Hitzebeständigkeit u. Verminderung des Wachstums verlangt werden. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. 3. Nr. 9. 1—8. Sept. 1930.) WILKE.

Léon Guillet, Jean Galibourg und Marcel Ballay, *Über die thermische Behandlung von grauem Gußeisen beim Härten*. (Vgl. C. 1928. II. 1029.) Unters. über den Einfluß, den Erhitzen, verschieden schnelles Abkühlen u. Anlassen auf Härte u. Elastizität von grauem Gußeisen mit verschiedenen Gehalten an C, Mn, Si, Ni, Cr, S u. P hat, u. Best. der Umwandlungspunkte. (Compt. rend. Acad. Sciences 191. 538—40. 6/10. 1930.) ELSTNER.

Edmund Thews, *Mangan und Silicium als Desoxydationsmittel*. (Vgl. C. 1930. II. 454.) Das Mn, Mn-Cu u. die desoxydierende Wrkg. der Cu-Mn-Legierungen sowie Si, Si-Cu u. dessen desoxydierende Wrkgg. u. die Si-Messinge werden kurz behandelt. (Metal Ind. [London] 37. 99—102. 1/8. 1930.) WILKE.

W. H. Hatfield, *Einige Winke über Chrom-Nickel- und die Fabrikation von säurebeständigem Stahl*. Von den Stählen mit 18% Cr u. 8% Ni oder 15% Cr u. 11% Ni werden die allgemeinen Eigg., die Warm- u. Kaltbearbeitung, das Schweißen, das Heiß- u. Kaltnieten, das maschinelle Bearbeiten, das Lötten, das Polieren der inneren Fläche eines fertigen Kessels, die Guß- u. Schmiedestücke, die Fehler u. a. besprochen. (Iron Steel Canada 13. 174—75. 189—91. 201—02. 209—11. Sept. 1930. Sheffield, Brown-Firth Research Lab.) WILKE.

André Michel und Pierre Benazet, *Untersuchung über das Anlassen überlöschter Sonderstähle*. Der Anlaßvorgang nach dem Abschrecken, der dem zweiten Vorgang nach Vf. (C. 1929. I. 2574) entspricht, u. seine Beeinflussung durch die verschiedenen Stahlzuss. wird untersucht. Die herangezogenen Proben waren Cr-, Cr-W-, Cr-Co- u. Cr-W-Co-Stähle. Die Ergebnisse werden besprochen u. erklärt. (Rev. Métallurgie 27. 501—08. Sept. 1930. Unieux, Etablissements JACOB HOLTZER.) WILKE.

Albert Portevin und Etienne Pretet, *Der Einfluß der Warmbearbeitung auf die mechanischen Eigenschaften des Stahles*. Es werden die über den Einfluß des Warm-schmiedens u. Warmwalzens auf die mechan. Eigg. von gewöhnlichem Stahl gewonnenen Erkenntnisse mitgeteilt. Weiter berichten die Vff. dann über eigene Verss., die sie an Ni-Cr-Stählen ausgeführt haben. Die Ergebnisse sind in Form von Kurven wiedergegeben u. sind im Original nachzusehen. (Compt. rend. Acad. Sciences 191. 316—19. 18/8. 1930.) FABER.

U. C. Tainton und E. T. Clayton, *Germanium in Beziehung zur Elektrolytzinkproduktion*. (Metal Ind. [London] 37. 229—30. 5/9. 1930. — C. 1930. II. 2823.) COHN.

U. C. Tainton und Daniel Bosqui, *Die Elektrolytzinkanlage der Evans-Wallower Company in East St. Louis, Ill.* (Canadian Mining Journ. 51. 769—71. 8/8. 1930. — C. 1930. II. 1432.)

COHN.

F. S. Elfred jr., *Ein neues elektrolytisches Zink.* (Metal Ind. (London) 37. 325—26. 3/10. 1930. — C. 1930. II. 611.)

WILKE.

Colin G. Fink und Lawrence Greenspan, *Die elektrolytische Wiedergewinnung des Bleies aus Bleisulfatabfall. Ein für bestimmte kanadische Erze geeignetes Verfahren.* Eines der größten Vork. komplexer Pb-Zinksulfider der Welt liegt in Kanada. Beim Reduzieren dieses Materials wird viel Abfallprod. als PbSO₄ gewonnen, das durch Schmelzen nicht vorteilhaft aufgearbeitet werden kann u. deshalb aufgestapelt wird. Die allgemein übliche Methode der Red. des PbSO₄ besteht im Schmelzen im Hochofen, mit der Bldg. von Ag-Pb oder Sb-Pb. Es werden dann die Vorschläge anderer Autoren sowie die eigenen Verss. geschildert. Bei Verwendung einer Lsg. mit 50 g/l PbSO₄ u. 200 g/l NaOH, einer Stromstärke von 0,76 Amp./qdm bei 55° u. etwas Leim wurde ein kristallin. festhaftender Nd. erhalten. Damit sich das Verf. in der Praxis rentiert, müßte das gebildete Na₂SO₄ wiedergewonnen werden. Das Na₂SO₄ kann durch Eindampfen der Lsg. gefällt werden, vorausgesetzt, daß die Konz. des PbSO₄ genügend weit vom Sättigungspunkt ab ist, da sonst bas. Bleisulfat entsteht. Ein einmaliges Waschen mit 5-n. NaOH entfernt alles Pb vom Na₂SO₄, u. diese Lsg. kann gleich zum Lösen neuer Mengen PbSO₄ verwendet werden. — Da sich im Verlauf der Unters. im Anodenraum etwas Mennige abschied, so wurde deren Bildungsweise näher geprüft. Die höchste Ausbeute wird mit einer Lsg. von 55 g/l PbSO₄ u. 240 g/l NaOH, einer Anodenstromstärke von 43—54 Amp./qdm u. 65—70° erhalten. Die Pb-Kathode war von einem Alundumdiaphragma umgeben. 3 g Mennige je Amperestunde wurden gebildet. (Canadian Mining Journ. 51. 974—76. 10/10. 1930. New York City, Columbia Univ.)

WILKE.

—, *Systematik der Bleirückständerverhüttung.* Es werden erörtert: Flammofen-, Schachtofen-, Raffinier- (Krätzblöcke, Siebäsche, Kochäsche, fertiges doppelt raffiniertes Weichblei, Zinnasche u. Antimonschlacke) u. Hartbleibetrieb. (Metallbörse 20. 2329—30. 18/10. 1930.)

WILKE.

L. Katterbach, *Der saure Herd des Kupferraffinierofens.* Der in üblicher Weise gemauerte Ofen wird vor Beginn des Herdeinbrennens 3 Tage lang bei schwachem Feuer trocken- u. darauf etwa 36 Stdn. hochgeheizt. Während dieser Zeit wird die Mischung des Herdmaterials fertiggemacht (3 gleiche Teile Quarz von einer Körnung von 0—1, 2—3 u. 4—5 mm u. etwa 15% feingemahlene Raffinierschlacke). Dann folgt eine Beschreibung des Einbrennens, des Tränkens des Herdes u. der Behandlung der ersten Chargen. (Metall u. Erz 27. 525—26. Okt. 1930. Osnabrück.)

WILKE.

Heinrich Wohlwill, *Grundlagen zur Berechnung von elektrolytischen Kupferraffinationsanlagen. Bemerkungen zu dem gleichen Aufsatz von Friedrich Vogel.* (Vgl. C. 1930. I. 3349.) Die Grundlagen der Berechnungen von VOGEL werden als fehlerhaft gekennzeichnet. (Metall u. Erz 27. 504—07. Okt. 1930.)

WILKE.

E. Reitler, *Verarbeitung griechischer Nickelerze in Deutschland.* Das einzige abbauwürdige Ni-Erzvork. innerhalb Deutschlands war dasjenige in der Nähe von Frankenstein in der Grafschaft Glatz in Schlesien mit etwa 2,5—3,5% Ni, das bis Kriegsende vollständig erschöpft war. Für die Ni-Hütte in Frankenstein schien sich eine neue Perspektive zu eröffnen, als in Griechenland im alten Lauriongebirge das Vorhandensein von Ni-Erzen festgestellt wurde, die der Silicatgruppe angehörten. Die Verhüttung dieser Erze läßt eine auch bescheidene Rentabilität nach den gewonnenen Ergebnissen scheinbar nicht zu. (Metallbörse 20. 2273—74. 11/10. 1930. Neuß [Rh.].) WILKE.

Jacques de Lapparent, *Zusammensetzung, Alter und Lagebedingungen der französischen Bauxite.* Die chem. u. mineralog. Zus., die Struktur u. Einteilung der Bauxite, die Lagebedingungen, der Ursprung der Bauxite, die verschiedenen Arten in den Lagen u. eine kurze Unters. der Lagerstätten der französ. Bauxite u. solcher außerhalb Frankreichs bilden den Gegenstand der Arbeit. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [8] 4. 230—36. 15/10. 1930. Straßburg, Faculté des Sciences.) WILKE.

Cyril W. Knight, *Pechblende am Great Bear Lake in den Northwest Territories, Kanada.* Die von G. LA BINE entdeckte Pechblende ist radioaktiv. Die sonstigen dort festgestellten Mineralien sind ähnlich denen, die in Joachimsthal vorkommen. An einem Stück wurden 52,68% U₃O₈, 8,42% PbO u. 39,96% Unlösliches bestimmt. Das Vork., das bisher als noch nicht abbauwürdig erkannt worden ist, wird beschrieben. (Canadian Mining Journ. 51. 962—65. 976. 10/10. 1930. Cyril Knight Prospecting Co.) WILKE.

A. K. Anderson, *Goldmetallurgie. Eine Übersicht über die Fortschritte in den letzten 50 Jahren.* Die einzelnen Handhabungen u. ihre Abänderungen im Laufe der Zeit sind kurz zusammengestellt. (Canadian Mining Journ. 51. 966—68. 971. 10/10. 1930. Ottawa, Mines Branch, Dept. of Mines.) WILKE.

J. Traube, *Vorkommen und Gewinnung fein verteilten Goldes.* Vf. schlägt als einen immerhin aussichtsreichen Weg der Au-Gewinnung vor, durch Erhitzen des Gesteins oder Erzes unter geeigneten Bedingungen, namentlich der Temp., die Au-Teilchen zu größeren Komplexen zu aggregieren, u. diese Komplexe alsdann unter anderem der Flotation zu unterwerfen. (Metall u. Erz 27. 526—27. Okt. 1930. Berlin-Charlottenburg, Techn. Hochschule.) WILKE.

F. Yoldi, *Über das System Blei—Silber.* Vf. untersucht therm. u. mkr. das Gebiet der Ag-Pb-Legierungen mit 1,5—10% Ag. Es wird ein Eutektikum gefunden mit der Zus. 2,3% Ag, 97,7% Pb. Die mkr. Befunde sind in einigen Tafeln dargestellt. In fl. Zustand sind die Ag-Pb-Legierungen vollkommen mischbar u. homogen. Die Heterogenität tritt erst beim Erstarren auf. Die Unters. der Brinellhärte an Legierungen mit 25—100% Ag läßt auf das Fehlen von chem. Verbb. schließen. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 28. 1055—65. 15/10. 1930. Sevilla, Univ., Lab. f. anorgan. Chemie.) R. K. MÜLLER.

K. Röth, *Die Härte aluminiumreicher binärer Legierungen in Abhängigkeit von der Konzentration des Zusatzmetalles.* Der Vf. bestimmt die Härte Al-reicher binärer Legierungen mittels der Kugelprobe von LUDWIK u. der Kugelprobe von BRINELL. Untersucht werden die Legierungen von Al mit Si, Cu, Ni, Ca, Mg, Mn, Zn. Er findet, daß die Abhängigkeit der Kugeldruckhärte h von dem Vol.-% P_v der in der Legierung enthaltenen Verb. des Zusatzmetalls durch die Gleichung dargestellt werden kann: $h = a + b \cdot \log P_v$. Dabei ist a eine vom Zusatzmetall abhängige Konstante; während die Konstante b für alle untersuchten Zusatzmetalle dieselbe ist; die durch die Gleichung dargestellten logarithm. Geraden verlaufen also parallel. Bei Cu u. Mg ändert sich die Richtung dieser Geraden von einem bestimmten %-Geh. des Zusatzmetalls ab, was aber theoret. erklärt werden kann. Für Zn-Al-Legierungen gilt obige Gleichung erst von 10,7 Vol.-% Zn_3Al_2 ab; von diesem Punkt ab tritt aber auch die Verb. Zn_3Al_2 erst auf, vorher ist Mischkristallgebiet; die oben angeführte Beziehung gilt also im Mischkristallgebiet nicht, was nach der Vorstellung des Vf. zu erwarten ist. Durch die Best. der Kugeldruckhärte nach BRINELL werden die gefundenen Abhängigkeiten bestätigt. (Zschr. a. organ. allg. Chem. 191. 181—93. 2/8. 1930. Göttingen, Inst. f. physikal. Chemie.) FABER.

—, *Verbesserung der Eigenschaften von Messing und Bronze durch geringen Nickelzusatz.* Eine Zusammenstellung der neueren Arbeiten verschiedener Forscher. (Metall 1930. 174—76. 26/10. 1930.) WILKE.

—, *Zink, Phosphor, Nickel und Antimon in Lagerbronze.* Der Einfluß der verschiedenen Zusätze zu Cu-Sn-Pb-Legierungen, nämlich von 4% Zn, 0,05% P, 2% Ni u. 1% Sb wurde bestimmt. Bronzen mit 5% Pb u. höher arbeiten ohne Schmiering besser als die nicht bleihaltigen. Pb-haltige Bronzen haben gute Lagereigg., weil Pb selbst etwas als Schmiermittel wirkt. Der Zusatz von 4% Zn hat keinen merkbaren Einfluß auf den Abnutzungswiderstand, er erhöht den Stoßwiderstand bei Raumtemp., aber nicht bei 175 u. 315°. P in Zusätzen bis zu 0,05% erhöht gleichfalls den Abnutzungs- u. Stoßwiderstand, ist auf die Schlagfestigkeit ohne Einfluß u. vergrößert etwas die Brinellzahl. Bei 2% Ni-Zusatz werden der Abnutzungswiderstand vermindert, der Stoßwiderstand erhöht u. die Brinellzahl sowie die Schlagfestigkeit nicht beeinflußt. 1% Sb ist vom Standpunkt der Schlagfestigkeit u. des Reibungskoeffizienten unerwünscht, erhöht aber den Abnutzungswiderstand, den Stoßwiderstand u. die Härte. (Metal Ind. [New York] 28. 465. Okt. 1930. Washington [D. C.], Bureau of Standards.) WILKE.

—, *Das Verhindern der Fehlerhaftigkeit von Bronzen und Tombak.* Eine Anzahl unbeabsichtigt oder beabsichtigt zugesetzter Elemente hat einen großen Einfluß auf die Eigg. dieser Legierungen. Diejenigen, die eine ungünstige Wrkg. haben, sind Al, Sb, As, Bi u. Fe. Ni scheint günstig zu sein, u. Si verursacht anfänglich Schwund. Es handelt sich um eine Zusammenstellung des Schrifttums. (Foundry 58. Nr. 20. 75—78. 15/10. 1930.) WILKE.

H. J. Schuth, *Praktische Versuche von Lagermetallen verschiedener Legierungen.* Der Zweck der berichteten Unters. bestand hauptsächlich darin, festzustellen, ob die Kosten zur Herst. von Lagern verringert werden können, ohne den Sicherheitsfaktor

bis zu einer gefährlichen Grenze zu erniedrigen. Vgl. ist der Ansicht, daß oft ein billigeres Lager als sonst üblich angewendet werden kann. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. 3. Nr. 9. 8—11. Sept. 1930.) WILKE.

Constantin Redzich, *Festigkeit und Gefüge von Eisen- und Nichteisenmetallen*. Die allgemein gehaltenen Bemerkungen beziehen sich vor allem auf Turbinen- u. Motorenbau, daneben auf Armaturen u. Radkörper der Zahnradvorlege. (Umschau 34. 807 bis 809. 4/10. 1930.) WILKE.

A. Rodehüser, *Kritische Betrachtungen über das Putzen von Gußstücken mittels Wasserstrahl*. (Vgl. C. 1930. II. 2566.) Im 2. u. 3. Teil der Arbeit werden die Geschwindigkeitsverhältnisse in Düse u. Rohrleitung, ferner der Einfluß der Rohrleitung auf den Wirkungsgrad der Anlage erörtert. Es wird festgestellt, daß die größte kinet. Energie das Kennzeichen der Düse mit bester Putzleistung ist. Es werden die Aktions- u. Reaktionskräfte besprochen, die in der Rohrleitung auftreten können. Außerdem werden die Unterschiede dargestellt zwischen dem physikal. u. wirtschaftlich besten Düsendurchmesser. (Gießerei 17. 896—903. 926—30. 19/9. 1930. Durlach, Mitt. Forschungsstelle Bad. Masch.-Fabr.) EDENS.

J. Navarro Alcácer, *Verstärkung der Lötung an Kabeln elektrischer Straßenbahnen* (Beitrag zur allgemeinen Untersuchung des Lötens). Man erhält beim Löten von elektr. Kabeln ohne Schädigung des Querschnitts Lötstellen mit günstigen Festigkeitseigg., wenn man die mit Ag-Messinglot hergestellte Lötstelle rasch abkühlt, z. B. mit k. W. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 28. 1050—54. 15/10. 1930. Valencia, Lab. f. Metallographie.) R. K. MÜLLER.

Eugen Werner, *Niederschläge von Nichtmetallen*. Die verschiedenen Vorbehandlungen bei der Metallisierung nichtmetall. Gegenstände u. die Anwendung des geeigneten Elektrolyten werden genau erklärt. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. 28. 465—67. 15/10. 1930.) WILKE.

M. M. Rose, *Rheostaten für Plattierungsbehälter*. Auch wenn ein Widerstand für einen n. Spannungsrückgang von 3 V gebaut ist, so kommt es in der Praxis durch die verschiedenen Aufträge vor, daß derselbe Rheostat für Spannungsgefälle von 4 oder $4\frac{1}{2}$ V gebraucht werden muß. Er muß also eine bestimmte Ampereüberladungskapazität besitzen, was man durch bessere Widerstandsverbindungen erreichen kann. (Metal Ind. [New York] 28. 473—74. Okt. 1930. Cleveland [Ohio], Columbia Electric Manufacturing Co.) WILKE.

Hugo Krause, *Die Metallfärbung des Cadmiums*. (Metal Ind. [New York] 28. 424—26. 475—77. Okt. 1930; Metal Ind. [London] 37. 109. 1/9. 1930. Forschungsinst. u. Probieramt f. Edelmetalle. — C. 1930. I. 3350. II. 797.) WILKE.

J. W. Cuthbertson, *Der galvanische Chromwiederschlag. Praktische Schwierigkeiten und ihre Verhütung*. Es werden einige Schwierigkeiten erörtert, die sich bei der Verchromung ergeben. Es hat sich als ratsam erwiesen, den Cr-Überzug auf einer Ni-Unterlage niederzuschlagen. Der beste Nd. wird mit einer Lsg. von Chromsäure u. Chromsulfat im Verhältnis $\text{CrO}_3_{\text{mol.}} : \text{SO}_4_{\text{norm.}} =$ einem Faktor, annähernd 50. Es werden dann noch einige Hinweise auf eine geeignete Handhabung der zu verchromenden Gegenstände gegeben. Im allgemeinen ist die Leichtigkeit, mit der die Verchromung vor sich geht, abhängig von dem Material. (Chem. Trade Journ. 87. 371—72. 17/10. 1930.) JUNG.

Heinz Lange, *Das Zinn und seine Bedeutung in der Industrie und Galvanotechnik*. Eine Übersicht. (Metall 1930. 129—30. 135—36. 17/8.) WILKE.

Jean Cournot und Jean Bary, *Die rein chemischen Behandlungsarten der Metalle und Legierungen gegen Korrosion*. (Vgl. C. 1930. II. 2567.) Nach den älteren Methoden werden von den modernen im besonderen behandelt: das Parkerisieren u. die Protalisation, ein Schutzverf. für Al, die Leichtlegierungen u. Zn. Das letztere Verf. besteht in einem einfachen Eintauchen in Bädern mit akt. Salzen u. Hilfssalzen in alkal. Lsg. bei 100°. Als akt. Salze kommen die Salze der Metalle in Betracht, deren Oxyde in 2 Oxydationszuständen vorkommen können, deren geringer oxydiertes Oxyd in alkal. Lsg. unl., u. deren höher oxydiertes Oxyd darin l. ist. Das Schutzverf. besteht nun im wesentlichen darin, das hochoxydierte Oxyd in festhaftender Form abzuscheiden u. mittels H_2 in statu nascendi in den unl. Zustand überzuführen. (Rev. Métallurgie 27. 479—85. Sept. 1930.) WILKE.

F. N. Speller, I. B. McCorkle und P. F. Mumma, *Einfluß von Materialien, die die Korrosion beschleunigen oder verzögern, auf die Ermüdung von Eisenmetallen*. (Vgl. C. 1930. II. 2436.) An einem C-Stahl u. einem Cr-Stahl werden Verss. ausgeführt

über den Einfluß von Chloriden auf die Dauerfestigkeit bei gleichzeitigem Korrosionsangriff. Je höher der Chloridgeh. des korrodierenden Mittels, um so stärker muß der korrosionsverzögernde Zusatz sein, wobei sich bei Chloriden Na_2CrO_4 besser eignet als $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Die Rolle der Schutzhautbildung wird erörtert, u. es wird festgestellt, daß örtliche Spannungen diese Schutzhaut zerstören u. somit die Korrosion befördern. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials 29. Part 2. 238—49. Juni 1929.) EDENS.

Colloid-Chemische Forschungs A.-G., Schweiz, *Herstellung von Aluminium oder Aluminiumsalzen*. Man geht von Fe-haltigen, z. B. aus Bauxit hergestellten Al-Salzlsgg. aus u. behandelt diese absatzweise mit geringen Mengen 96%ig. A. solange, bis weitere Fällungen nicht auftreten. Es scheiden sich hierbei glänzende Blättchen von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ab, die dann in $\text{Al}(\text{OH})_3$ u. weiter in Al_2O_3 übergeführt werden können. Letzteres dient dann zur Herst. von reinem Al. (F. P. 687 725 vom 6/1. 1930, ausg. 12/8. 1930. Schwz. Prior. 7/1. 1929.) DREWS.

American Magnesium Corp., Niagara Falls, übert. von: **Theron D. Stay**, Cleveland, und **William Holzhauser**, Lakewood, V. St. A., *Gußstücke aus Magnesium und Magnesiumlegierungen*. Die mit den geschm. Metallen gefüllten Formen werden durch allmähliches Eintauchen in W. oder mittels zerstäubten W. vom Boden her so abgekühlt, daß zunächst die unteren Teile der Gußmasse erstarren u. das Erstarren der darüberliegenden Teile während des Erstarrens der darunterliegenden Teile durch Erhitzen mittels Brenner verhindert wird. Die Erzeugnisse besitzen sehr gleichmäßigen Bau, sind frei von Rissen u. Sprüngen u. lassen sich leicht mechan. bearbeiten. (A. P. 1 777 658 vom 4/6. 1929, ausg. 7/10. 1930.) KÜHLING.

Theron D. Stay, Cleveland, und **William Holzhauser**, Lakewood, V. St. A., *Gußstücke aus Zink und Zinklegierungen*. Das Erstarrenlassen des in Formen gegossenen Zn erfolgt in derselben Weise, wie gemäß A. P. 1 777 658 (vgl. vorst. Ref.). Die Erzeugnisse besitzen ebenfalls sehr gleichmäßigen Bau, sind rissefrei u. leicht bearbeitbar. (A. P. 1 777 659 vom 4/6. 1929, ausg. 7/10. 1930.) KÜHLING.

Andrew Gustave Kraus, übert. von: **John S. Kirstein**, Los Angeles, V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus Cu als Hauptbestandteil, $\frac{1}{2}$ —1% Sn, etwa 1% Ni, 5% Al u. 0,1—1% Be. Die Legierungen sind zugfester als Stahl, haben goldartiges Aussehen u. oxydieren sich nicht an der Luft. (A. P. 1 776 948 vom 26/7. 1929, ausg. 30/9. 1930.) KÜHLING.

Wilhelm Klepsch, Aussig, *Gußformen für Eisen und Eisenlegierungen*. Die Innenwände der Gußformen werden mit einem Überzuge versehen, welcher gegebenenfalls neben einem Bindemittel ein festes Entkohlungsmittel enthält. Die Oberflächen der Gußstücke werden dabei bis zu einem Geh. an 0—2,6. zweckmäßig 1,4—2,6% C entkohlt u. werden dadurch widerstandsfähig gegen hohe Temp., Säuren u. Alkalien. (A. P. 1 777 975 vom 15/9. 1927, ausg. 7/10. 1930. Tschechoslow. u. D. Prior. 29/6. 1926.) KÜHLING.

General Plastics Inc., New York, übert. von: **Harry M. Dent**, Buffalo, und **Frank W. Less**, North Tonawanda, V. St. A., *Gußformseelen*. Sand oder andere Füllstoffe werden mit wss. Emulsionen von durch Hitze härtbaren Kunstharzen, vorzugsweise noch schmelzbaren Phenolformaldehydharzen, gemischt, geformt u. gebacken. (A. P. 1 777 998 vom 22/5. 1929, ausg. 7/10. 1930.) KÜHLING.

Norman A. Emery, Youngstown, übert. von: **Harry J. John**, Washington, V. St. A., *Beizflüssigkeiten*. Den aus HCl u. HNO_3 bestehenden Beizfl. wird ein chlorwasserstoffsaures Salz, vorzugsweise NaCl u. etwas Palladiumschwamm zugesetzt u. die Oberfläche des Bades mit Holzmehl o. dgl. bedeckt, um Verdampfen von Säure zu verhindern. Der Zusatz von Palladiumschwamm verhindert den Angriff von Säuren auf das zu beizende Metall. (A. P. 1 776 858 vom 2/4. 1927, ausg. 30/9. 1930.) KÜHL.

Leslie Lloyd Linick, Chicago, *Galvanisieren von Metallen*. Die zu galvanisierenden Metalle werden in einer Lsg. von Salzen des Cr, Co, W, Ni, Pt, Ir oder mehreren dieser Metalle getaucht u. als Kathoden geschaltet. Eine oder mehrere, zweckmäßig aus Pt bestehende Anoden schwimmen auf dem Elektrolytbade u. werden während der Elektrolyse von einem Gasstrom von passend geregelter Druck umspült. Die entstehenden Beläge sind sehr dicht, fest u. so glänzend, daß sie keiner Glättung bedürfen. (A. P. 1 777 121 vom 3/11. 1927, ausg. 30/9. 1930.) KÜHLING.

Wm. Gowland, The metallurgy of the nonferrous metals. London: Griffin 1930. (633 S.) 8°. 30 s. net.

Ernst Bauer, Herstellung der Abgüsse in der Graugießerei. Halle (Saale): W. Knapp 1930. (VII, 72 S.) gr. 8° = Die Betriebspraxis d. Eisen-, Stahl- u. Metallgießerei. H. 11. nm. M. 4.80; geb. M. 6.20.

IX. Organische Präparate.

J. Stanley Morgan, *Die fraktionierte Adsorption von Gasen*. Das Problem der Äthylengewinnung aus Koksogas (ursprünglich zur Senfgasherst.) mittels akt. Kohle wurde zunächst in stat. App. zu lösen versucht. Da sich hierbei zu große Dimensionen als notwendig erwiesen, ging man dazu über, die akt. Kohle dem Gas kontinuierlich entgegenzuführen. Für die Kühlung wurde hierbei Zumischung von Fe-Schrot unter gleichzeitiger Einfügung von Kühlrohren in das System als zweckmäßig befunden, für die Heizung zum Austreiben des C₂H₄ ließ sich ein Pb-Bad, in das die Kohle fällt, oder h. Fe-Schrot verwenden. Bei Anwendung von Kohlepulver werden zweckmäßig feststehende oder mit endlosen Bändern bewegliche Prallbleche angewandt. Durch Abziehen der Kohle an verschiedenen Stellen des Systems lassen sich Gase von verschiedener Zus., z. B. 75%₀ig. C₂H₄ oder 80%₀ig. H₂ gewinnen, das System gestattet so eine kontinuierliche Fraktionierung der Gase. (Trans. Institution chem. Engineers 7. 127—33. 1929.)

R. K. MÜLLER.

W. R. Ormandy, *Die Gewinnung von Acetondämpfen aus der Luft*. (Vgl. C. 1929. II. 486.) H₂SO₄ u. H₃PO₄ stellen in hoher Konz. vollkommene Adsorptionsmittel für Acetondämpfe dar, in verd. Zustand wirken sie kaum besser als W.; dieses Verh. läßt sich für die Gewinnung von Aceton aus Gasen verwerten. Konz. H₃PO₄ (D. 1,65—1,75) wäre an sich der H₂SO₄ vorzuziehen (keine Verluste durch Kondensation u. Oxydation), ihre Verwendung in großem Maßstabe scheitert aber an der Schwierigkeit, ein geeignetes App.-Material zu finden. H₂SO₄ wird zweckmäßig 77%₀ig. (D. 1,70) verwendet u. nach Verd. bis auf 73%₀ (D. 1,65) regeneriert. Die Temp. soll unter 25° gehalten werden; die Absorptionswärme von 60 cal/l Aceton wird durch W.-Kühlung abgeführt. Das absorbierte Aceton kann aus der konz. H₂SO₄ durch fraktionierte Dest. unter Rückfluß des W. oder ohne Fraktionierung mit Hilfe von W.-Dampf angetrieben werden. Der Dampfdruck einer Lsg. von 4,77%₀ Aceton nimmt mit der Konz. der H₂SO₄ bis zu 20%₀ig. H₂SO₄ zu, dann rasch ab. Verb. ließen sich durch Aufnahme der F.-Kurven nicht ermitteln, nach Dampfdruckmessungen mit 98%₀ig. H₂SO₄ kann man auf die Existenz einer Verb. (CH₃)₂CO · 2H₂SO₄ schließen. Das Verh. läßt sich z. B. zur Acetonabsorption aus den gasförmigen Prodd. der Verbrennung von Isopropylalkohol über Cu-Drahtnetz in einem Kreislaufverf. anwenden. Die Methoden zur Best. der absorbierten Acetonmengen werden beschrieben. (Trans. Institution chem. Engineers 7. 80—84. 1929.)

R. K. MÜLLER.

K. G. Clark und **V. L. Gaddy**, *Thermische Anforderungen und Betriebscharakteristiken des Harnstoffautoklaven*. (Vgl. C. 1930. II. 132.) Vff. untersuchen die Wärmeaufnahme u. -abgabe des zur Darst. von Harnstoff aus NH₃ u. CO₂ bei ca. 153° verwendeten Autoklaven in Blindverss. u. unter Betriebsbedingungen. Die Rk. ist stark exotherm. Der Verbrauch an Heizdampf kann durch entsprechende Anordnung in einer großtechn. Apparatur auf einen für 1 kg Harnstoff zu vernachlässigenden Wert herabgedrückt werden. Als besonders geeigneter u. gegen das geschmolzene Gemisch sehr widerstandsfähiger, dabei gut zu bearbeitender Werkstoff hat sich Cr-Ni-Stahl mit hohem Si-Geh. erwiesen. (Ind. engin. Chem. 22. 1084—87. Okt. 1930. Washington, Bureau of Chemistry and Soils.)

R. K. MÜLLER.

Demetrio Futacchi, Paris, *Herstellung organischer Verbindungen*. Zu dem Ref. nach F. P. 666 861; C. 1930. I. 1696 ist berichtend nachzutragen: Das Verf. wird an einem Beispiel erläutert, nach dem aus *Methanol Äthylenglykol* erhalten wird gemäß der Gleichung $2\text{CH}_3\cdot\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, wobei wahrscheinlich intermediär H·CHO entsteht, der mit 1 Mol. CH₃·OH Äthylenglykol liefert. Unter gewissen Bedingungen können auch höhere mehrwertige Alkohole, wie *Glycerin* u. sogar *zuckerartige Körper* erhalten werden. Das Verf. ermöglicht weiterhin die Gewinnung von *Alkoholen*, *Aldehyden*, *Ketonen*, höheren *Carbonsäuren* aus höheren aliphat. *KW-stoffen*, von *Aminosäuren* aus aliphat. *KW-stoffen* u. NH₃. (E. P. 309 498 vom 10/4. 1929, ausg. 6/6. 1929. F. Prior. 11/4. 1928.)

R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Alkylchloriden* aus Alkoholen mit einem Kp. unterhalb etwa 110—114° u. wss.

Chlorwasserstoffsäure unter Ausschluß wasserbindender Mittel, 1. dad. gek., daß man die Säure zu dem sd. Alkohol so langsam zulaufen läßt, daß der Geh. der Rk.-Mischung an HCl 20% niemals wesentlich überschreitet. — 2. dad. gek., daß man dem Alkohol von Anfang an $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ der insgesamt zur Verwendung kommenden Säure zusetzt. — 3. dad. gek., daß man einen mehr oder weniger großen Teil des HCl in Gasform oder in Form alkoh. Säure zuführt. — Z. B. erhitzt man 1500 kg 94%ig. A. am Rückflußkühler zum Sieden u. läßt in 15—20 Stdn. 6827 kg 35%ig. Salzsäure zulaufen; man kocht bis zur Beendigung der Chloräthylentw. Es werden 1900 kg Äthylchlorid erhalten. In ähnlicher Weise können Methylchlorid u. Isopropylchlorid erzeugt werden. (D. R. P. 509 263 Kl. 12o vom 15/5. 1927, ausg. 7/10. 1930.) R. HERBST.

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, Herstellung von Halogenalkylen. Ein Gemisch von Alkoholdampf u. Halogenwasserstoff wird bei höheren, aber unter 220° liegenden Temp. in Ggw. von Phosphorsäure als Katalysator zur Rk. gebracht. An Stelle der Phosphorsäure können auch Verbb. benutzt werden, die Phosphorsäure bilden können. Der Katalysator wird zweckmäßig in Verb. mit einem bekannten Träger, wie Holz- oder Knochenkohle, Koks, Bimsstein, angewendet. Z. B. wird ein stöchiometr. Gemisch aus A. u. HCl bei 180—200° durch fl. H₃PO₄ geleitet; es tritt bei geeignetem Durchsatz quantitative Bldg. von Äthylchlorid ein. Die gleiche Wrkg. wird erzielt, wenn das gleiche Gemisch bei 170—220° über Holzkohle, die mit H₃PO₄ getränkt ist, geführt wird. Weitere Beispiele beschreiben die Herst. von *n*- u. *sek*-Butylchlorid u. Äthylbromid nach analoger Arbeitsweise. (F. P. 687 855 vom 8/1. 1930, ausg. 14/8. 1930. D. Prior. 9/8. 1929.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von 1,1,2-Trichloräthan. Ein Gemisch von Acetylen, Chlor u. HCl wird in Ggw. oder Abwesenheit von Katalysatoren zur Umsetzung gebracht. Die Rk. verläuft gemäß der Gleichung: C₂H₂ + Cl₂ + HCl → C₂H₂Cl₃. Zur Verhütung von Explosionen wird zweckmäßig in Ggw. von überschüssigem Acetylen, HCl oder inerten Gasen gearbeitet. Z. B. wird in einer Kreisstromapparatur ein Gasgemisch aus 45% Acetylen, 40% HCl, 5% Chlor u. 10% inerten Gasen bei 80—150° über mit HgCl₂ imprägnierte akt. Kohle geleitet. Vor dem Eintritt in das Rk.-Gefäß werden dem zirkulierenden Gasstrom jedesmal Acetylen, HCl u. Chlor im Verhältnis 10 : 9 : 9 frisch zugeführt, während ein kleiner Teil der umlaufenden Gase hinter dem Rk.-Gefäß abgestoßen wird. Es wird ein Rohprod. erhalten, das 90—95% Trichloräthan, 1—2% Äthylidenchlorid, 2—4% Dichloräthylen u. 2—4% Acetylenetrachlorid enthält. Die Ausbeute, berechnet auf das angewandte Acetylen, beträgt 90—98%. (F. P. 687 307 vom 27/12. 1929, ausg. 7/8. 1930. D. Prior. 31/1. 1929.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Böttcher, Frankfurt a. M.-Höchst), Verfahren zur Darstellung der Halogenwasserstoffester des 5-Methylhexen-2-ol-4, dad. gek., daß man auf dieses bei gewöhnlicher Temp. Halogenwasserstoffsäuren zur Einw. bringt. — Z. B. werden 114 g 5-Methylhexen-2-ol-4 mit 250 ccm konz. Salzsäure geschüttelt. Das Öl wird abgetrennt, mit CaCl₂ getrocknet u. im Vakuum dest. Das 5-Methylhexen-2-chlorid-4 wird in einer Ausbeute von 90% der Theorie u. darüber erhalten; Kp.₃ 38—40°, farblose Fl. In ähnlicher Weise wird mit Bromwasserstoffsäure 5-Methylhexen-2-bromid-4 erhalten, Kp.₁₀ 46—48°; ebenso mit Jodwasserstoffsäure das 5-Methylhexen-2-jodid-4, leicht zersetzliche Fl. (D. R. P. 508 891 Kl. 12o vom 17/4. 1925, ausg. 2/10. 1930.) R. HERBST.

Canadian Explosives Ltd., Montreal, Canada, übert. von: E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Harry Essex und Alger L. Ward, Wilmington, V. St. A., Herstellung von Dichlorhydrin. (Can. P. 277 851 vom 27/4. 1927, ausg. 14/2. 1928. — C. 1926. II. 1688 [A. P. 1 594 879].) ALTPETER.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: Charles E. Burke, Wilmington, Delaware, V. St. A., Herstellung von Pentaerythritäthern. Pentaerythrit wird in einem geeigneten Lösungsm. unter Druck in Ggw. von Alkali mit Alkylhalogeniden umgesetzt. Z. B. werden 400 g Pentaerythrit in 1400 g Bzl. mit 775 g Äthylchlorid in Ggw. von 520 g NaOH in einem Nickelautoklaven etwa 8 Stdn. erhitzt. Die Temp. wird dabei im Verlaufe der ersten 2 Stdn. auf 150° gebracht u. dann auf dieser Höhe gehalten. Das Rk.-Gemisch wird im Vakuum fraktioniert. Es entstehen zugleich Mono-, Di- u. Triäthyläther des Pentaerythrits. Ebenso kann mit Methylchlorid, Butylchlorid, Benzylchlorid u. dgl. umgesetzt werden unter Bldg.

der entsprechenden Äther. An Stelle der Alkylchloride können auch die Bromide, Jodide oder Sulfate benutzt werden. Die Pentaerythritäther können als *Lösungsmm.* oder *Weichmachungsmittel* für Cellulosederivv. dienen. (A. P. 1774 500 vom 27/1. 1928, ausg. 2/9. 1930.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Ernst Kuss** und **Richard Heller**, Mannheim, *Darstellung von Paraformaldehyd.* (Can. P. 278 947 vom 15/7. 1927, ausg. 27/3. 1928. — C. 1929. I. 298 [E. P. 296 847].) ALTPETER.

Commercial Solvents Corp., Terre Haute, Indiana, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Butylalkohol und Aceton durch bakterielle Gärung* proteinfreier oder proteinarmer Kohlehydrate unter Zusatz stickstoffhaltiger Nährstoffe für die Bakterien, dad. gek., daß der Nährstoff aus Mais hergestellt u. insbesondere das Einquellwasser von Mais oder sogenanntes konz. Einquellwasser verwendet wird. — Für die Gärung kommen folgende Kohlehydrate in Frage: *Glykose, Lactose, Melasse, Rohrzucker, Stärke, Holzsaft, Hydrolsirup*, der bei der Herst. von Glykose durch Säurehydrolyse als Nebenp od. erhalten wird. Z. B. wird eine Lsg. von 5—8% Hydrolsirup (bestehend aus 55% *Dextrose*, 18% *Dextrin*, 27% W.), 0,5—3% konz. Einquellwasser u. 94—95% W. durch Erhitzen mit Dampf von etwa 1,25 at in eine Stunde lang sterilisiert u. dann auf 37° abgekühlt, worauf sie mit einer geeigneten Bakterienkultur geimpft wird. Durch die Gärung entstehen *Butylalkohol* in einer Ausbeute von 10—23% des Gewichtes des Hydrolsirups u. *Aceton*. (D. R. P. 507 793 Kl. 12o vom 13/3. 1926, ausg. 20/9. 1930. A. Prior. 30/3. 1925.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Katalytische Darstellung von Aceton aus Acetylen.* Zu dem Ref. nach E. P. 330 350; C. 1930. II. 1769 ist folgendes nachzutragen: Dem Rk.-Gemisch kann man zur besseren Ausnutzung der Katalysatoren vor dem Überleiten über den zweiten ZnO-Katalysator noch frisches Acetylen u. gegebenenfalls auch noch W.-Dampf hinzufügen. (F. P. 688 074 vom 13/1. 1930, ausg. 19/8. 1930. D. Prior. 14/1. 1929.) R. HERBST.

Soc. Anon. des Distilleries des Deux-Sèvres, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Mesityloxyd.* *Diacetonalkohol* wird in Ggw. eines Katalysators, wie H₃PO₄, u. einer genügenden Menge W. erhitzt. Das gebildete *Mesityloxyd* dest. mit W. als konstant sd. Gemisch mit einem Kp. von 91,5° ab u. wird in einer angeschlossenen Dest.-Apparatur getrennt. Der mit übergegangene *Diacetonalkohol* fließt aus einer Fraktionierkolonne kontinuierlich in die Rk.-Blase zurück; ebenso wird ein Teil des mit überdest. u. vom *Mesityloxyd* abgetrennten W. kontinuierlich in die Rk.-Blase zurückgeführt, so daß in derselben die Zus. des Rk.-Gemisches dauernd konstant gehalten wird. Aus einem Vorratsbehälter fließt ebenfalls beständig frischer *Diacetonalkohol* in dem Maße zu, wie er durch die Umsetzung verbraucht wird. Nur das bei der Rk. gebildete W. wird aus dem System entfernt. Die Bldg. von unerwünschten Nebenprod. wird bei dieser Arbeitsweise hintangehalten, u. es wird eine Ausbeute an *Mesityloxyd* bis 96% erzielt. Die Vorr. wird an der Hand einer Zeichnung näher erläutert. (F. P. 687 176 vom 23/12. 1929, ausg. 5/8. 1930.) R. HERBST.

Imperial Chemical Industries, Ltd., London, und **T. S. Wheeler**, Northwich, England, *Darstellung von aliphatischen Nitrilen* durch Einw. von Metalcyaniden auf aliphat. Halogenverbb. in Ggw. eines Nitrils, vornehmlich des herzustellenden. — Es läßt sich z. B. umsetzen NaCN mit *Athylenchlorid* in Ggw. von *Athylencyanid* durch Erhitzen am Rückfluß. (E. P. 333 989 vom 14/6. 1929, ausg. 18/9. 1930.) ALTP.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Jochheim**, Gerthe b. Bochum, *Herstellung von Essigsäure oder Acetaldehyd* aus Acetylen oder acetylenhaltigen Gasen. Die Gase werden in Ggw. von H₂ oder H₂-halt. Gasen u. unter Einw. oxydierender Gase über Kontaktmassen geleitet. Als Kontaktmassen dienen Verbb. von Schwermetallen, besonders Hg-Salze, für sich oder in Mischung mit anderen Substanzen, z. B. Sn-, Ag- u. Hg-Salze für sich oder in Mischung mit Mo-, W-, Zr-, Mn- oder V-Salzen. Man erhält z. B. bei Verwendung von Ag-Phosphat oder Hg-Phosphat bei Temp. von 270° bzw. 230° eine Ausbeute von 58% Essigsäure bzw. 64,5% Essigsäure u. 12% Acetaldehyd, jeweils bezogen auf die angewandte Menge Acetylen. — 100 Teile eines Gasgemisches, das aus 5,73 Teilen Acetylen, 6,55 Teilen O₂ u. 87,72 Teilen H₂ u. CH₄ besteht, werden bei 110° über bas. HgSO₄ als Katalysator geleitet. Dabei entstehen 2,73 Vol.-Teile Acetaldehyd. (D. R. P. 509 020 Kl. 12o vom 14/12. 1926, ausg. 4/10. 1930.) M. F. MÜLLER.

Société des Etablissements Barbet, Frankreich, *Darstellung konzentrierter Essigsäure durch Destillation.* (Jugoslaw. P. 5 905 vom 18/3. 1927, ausg. 1/5. 1929. — C. 1927. II. 473 [F. P. 620 332].) SCHÖNFELD.

Konsortium für Elektrochemische Industrie, übert. von: **Rudolf Meingast** und **Martin Mugdan**, München, *Herstellung von Essigsäureanhydrid.* (Can. P. 278 936 vom 4/6. 1927, ausg. 27/3. 1928. — C. 1928. I. 2455 [E. P. 272951].) M. F. MÜLLER.

Konsortium für Elektrochemische Industrie, übert. von: **Rudolf Meingast** und **Martin Mugdan**, München, *Herstellung von Essigsäureanhydrid.* (Can. P. 278 935 vom 4/6. 1927, ausg. 27/3. 1928. — C. 1928. I. 2455 [E. P. 272923].) M. F. MÜLLER.

Henry Dreyfus, England, *Herstellung von Anhydriden von alkoxylierten Fettsäuren.* (F. P. 36 597 vom 14/3. 1929, ausg. 7/7. 1930. E. Prior. 24/3. 1928. Zus. zu F. P. 671 346; C. 1929. II. 1590 [E. P. 313233]. — C. 1929. II. 1590 [E. P. 313234].) M. F. MÜLLER.

Wilhelm Traube, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Umwandlungsproduktes aus Cellulose.* (Schwz. P. 138 863 vom 5/7. 1928, ausg. 16/6. 1930. — D. Prior. 26/7. 1927. — C. 1928. II. 2404 [E. P. 294 572].) ENGEROFF.

Soc. d'Études pour la Fabrication et l'Emploi des Engrais Chimiques und **L'Union Chimique Française**, Frankreich, *Bariumcyanid.* Die Umwandlung von Gemischen von BaCO₃ bzw. BaO u. Kohle in Ba(CN)₂ wird in vertikalen, indirekt mittels Gase geheizten senkrechten Öfen ausgeführt, welche das Gut in der Richtung von oben nach unten durchwandert. Der erforderliche N₂ wird in der Reaktionszone durch eine große Anzahl von Öffnungen eingeleitet. Unterhalb dieser Zone, in welcher eine Temp. von 1100—1400° herrscht, kühlt sich die eynalisierte M. auf 200—400° ab. Das entstehende CO wird mit Wassergas gemischt u. zur Heizung verwendet. Die Gemische können auch zunächst in einem Drehofen entcarbonisiert u. erst dann den vertikalen Cyanisierungsöfen zugeführt werden. (F. P. 686 686 vom 16/12. 1929, ausg. 29/7. 1930.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Philipp Siedler**, Griesheim a. M., *Schwefelkohlenstoff.* (Can. P. 277 731 vom 19/10. 1926, ausg. 7/2. 1928. — C. 1927. I. 1067 [E. P. 260 969].) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Eberhard Legeler**, Premnitz, *Reinigen von Schwefelkohlenstoff.* (Can. P. 279 447 vom 16/8. 1927, ausg. 17/4. 1928. — C. 1927. I. 950 [E. P. 260 236].) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., *N-Alkylierung mittels Halogenaminoalkylverbindungen.* (Poln. P. 9 888 vom 18/1. 1928, ausg. 15/6. 1929. D. Prior. 25/1. 1927. — C. 1930. I. 1369 [Schwz. P. 134 094].) SCHÖNFELD.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, Conn., übert. von: **Sidney M. Cadwell**, Leonia, New Jersey, *Herstellung von Triphenylmethylestern der Dialkyldithiocarbaminsäuren* durch Behandlung einer Lsg. eines Salzes der Dialkylcarbaminsäure mit Triphenylchlormethan. — 29,2 g Diäthylamin u. 12 ccm CS₂ werden in 200 ccm CHCl₃ gemischt. Dabei bildet sich diäthylthiocarbaminsaures Diäthylamin. Zu der CHCl₃-Lsg. des Salzes werden 27,85 g Triphenylchlormethan zugesetzt u. unter Rückfluß gekocht. Dabei bildet sich der Triphenylmethylester der Diäthylthiocarbaminsäure. (A. P. 1 775 985 vom 8/11. 1928, ausg. 16/9. 1930.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Schwefelhaltige Verbindungen.* (Vgl. C. 1930. II. 136 [D. R. P. 495 628].) Nachzutragen ist folgendes: *Hexahydroanilinsalz der Äthylhexahydrophenyldithiocarbaminsäure*, erhalten durch Zusatz von 76 Teilen CS₂ zum Gemisch von 127 Teilen Hexahydroäthylanilin u. 99 Teilen Hexahydroanilin in 400 Teilen Eiswasser unter Rühren u. Kühlen; Krystallmasse. — *Na-Salz der Äthylhexahydrophenyldithiocarbaminsäure*, Bldg. analog aus 141 Teilen Hexahydroäthyltoluidin u. 40 Teilen NaOH mit 76 Teilen CS₂. — *Na-Salz der Äthylhexahydrophenyldithiocarbaminsäure*, erhalten durch Zugabe von 76 Teilen CS₂ zu 127 Teilen Hexahydroäthylanilin in 500 Teilen W. u. 85 Teilen 48%ig. NaOH unter 10°. Nicht hygroskop. Pulver, F. 92—98°. — *Methylhexahydrophenyldithiocarbaminsaures K*, analog aus Hexahydroäthylanilin in Eiswasser u. KOH mit CS₂. (Poln. P. 10 560 vom 3/7. 1928, ausg. 15/10. 1929. Zus. zum Poln. P. 9561.) SCHÖNFELD.

General Aniline Works, Inc., New York, V. St. A., übert. von: **Franz Henle** und **Bartholomäus Vossen**, Höchst a. M., *Herstellung von Sulfonsäuren des 1-Methyl-2-amino-6-chlorbenzols.* (A. P. 1 773 706 vom 30/4. 1928, ausg. 19/8. 1930. D. Prior. 10/5. 1927. — C. 1929. I. 2582 [E. P. 290 229].) SCHOTTLÄNDEE.

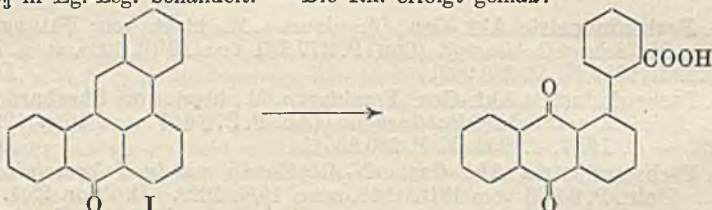
Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, übert. von: **Robert Eder**, Zürich, Schweiz, *Darstellung von Polysulfidestern aromatischer Carbonsäuren.* (A. P. 1 769 423 vom 17/5. 1928, ausg. 1/7. 1930. Schwz. Prior. 27/5. 1927. — C. 1929. I. 2694 [Schwz. P. 129 730]. II. 1218 [Schwz. PP. 131 284—290].) SCHOTTLÄNDER.

Canadian Explosives Ltd., Montreal, Canada, übert. von: **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Harry Essex und Alger L. Ward**, Wilmington, V. St. A., *Herstellung von mehrwertigen Alkoholen.* (Can. P. 277 852 vom 27/4. 1927, ausg. 14/2. 1927. — C. 1926. II. 1693 [A. P. 1 594 608].) ALTPETER.

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, übert. von: **Ernest Fourneau**, Paris, Frankreich, *Herstellung von Phenylmethylaminopropanol.* (E. P. 302 940 vom 22/12. 1928, Auszug veröff. 13/2. 1929. F. Prior. 23/12. 1927. — C. 1929. II. 2500 [F. P. 659 882].) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Arthur Lüttringhaus**, Mannheim, **Heinrich Neresheimer**, **Wilhelm Schneider**, Ludwigshafen a. Rh., **Georg Böhner**, Edingen a. N., und **Willy Eichholz**, Mannheim), *Darstellung von Anthrachinon und seinen Abkömmlingen*, dad. gek., daß man in Weiterbildg. des Verf. des D. R. P. 494 433 die aus den Kondensationsprodd. aus 1 Mol. Benzochinon mit 2 Moll. eines 1,3-Butadiens oder mit je 1 Mol. zweier verschiedener 1,3-Butadiene durch Einw. alkal. oder sauer reagierender Mittel oder durch Erhitzen erhältlichen Umlagerungsprodd. in Abwesenheit H-aufnehmender Mittel mit Alkoholen oder solche enthaltenden Gemischen behandelt u. die Rk.-Prodd. gegebenenfalls dehydriert. — Hierzu vgl. E. P. 320 375; C. 1930. II. 809. (D. R. P. 504 646 Kl. 12 o vom 13/9. 1928, ausg. 9/9. 1930. Zus. zu D. R. P. 494 433; C. 1930. II. 807.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kränzlein** und **Heinrich Vollmann**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Herstellung von α -(2-Carboxyphenyl-1)-anthrachinon*, dad. gek., daß man *Bz-1,2-Benzobenzanthron* (I) in der Wärme mit CrO_3 in Eg.-Lsg. behandelt. — Die Rk. erfolgt gemäß:

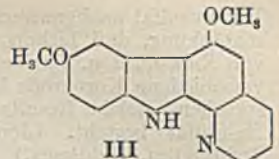
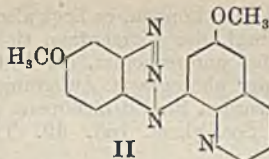
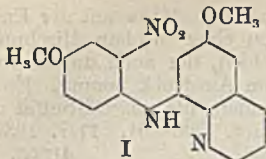


Z. B. wird I (erhalten durch Verschmelzen von *Benzylidenanthron* mit NaCl-AlCl_3 bei 110° während 1 Stde.; vgl. D. R. P. 451 907; C. 1928. I. 419) in Eg. fein verteilt u. in die sd. M. soviel CrO_3 eingetragen, bis die Lsg. einer Probe in konz. H_2SO_4 rein gelb ohne Fluorescenz erscheint. Man verd. dann h. mit W., saugt nach Erkalten die Krystalle ab. Krystalle aus Eg., F. 236° . Das *Na-Salz* krystallisiert aus der wss. Lsg. in farblosen Nadeln. (D. R. P. 506 439 Kl. 12 o vom 10/12. 1926, ausg. 4/9. 1930.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Friedrich Stolz**, Höchst a. M., und **Walter Krohs**, Soden im Taunus, *Herstellung von O-Acylderivaten der 2,6-Dimethyl-4-oxypiperidin-3-carbonsäureester.* (Can. P. 278 946 vom 26/4. 1927, ausg. 27/3. 1928. — C. 1927. II. 1900 [E. P. 271 467].) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kondensationsprodukten aus Acetylen oder aliphatischen Aldehyden und Ammoniak oder Aminen durch Überleiten über Kontakte aus Al oder Metallen mit höherem spezif. Gewicht als 4,4*, worauf man die Gase mit H_2 über Hydrierungskontakte leitet. — Hierzu vgl. F. P. 681 839; C. 1930. II. 1439. Nachzutragen ist folgendes: Aus *Anilin* (1 Teil), C_2H_2 (2 Teilen) u. H_2 (8 Teilen) über Cr_2O_3 , Al_2O_3 u. ZnO auf Silicagel bei 300° , worauf man bei 200° über Ni-Silicagel leitet, erhält man ein zumeist aus *hydrierten Chinolinen* bestehendes Prod. — Aus C_2H_2 , CH_4 , H_2 u. N_2 bei 380° unter Zusatz von NH_3 erhält man Acetonitil; leitet man anschließend über Ni, so entsteht $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$. (E. P. 334 193 vom 23/2. 1929, ausg. 25/9. 1930.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Chinolin-indolverbindungen*. Z. B. wird *6-Methoxy-8-aminochinolin* im Rohr mit *1-Brom-2-nitro-4-methoxybenzol* unter Zuschlag von Na-Acetat u. Cu-Bronze u. Ggw. von A. 10 Stdn. auf 100 — 110° erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert die Verb. der Zus. I aus, F. 159 — 160° .



— Durch Red. mit Fe in sd. wss. Lsg. entsteht die entsprechende *Aminoverb.*, die mit Ae. extrahiert wird, Kp., 245—250°. Wird diese in wss. HCl mit NaNO₂ behandelt, so entsteht die *Azoiminoverb.* II, rötlichbrauner Nd., nach Umkrystallisieren mit Kohle weiße Nadeln, F. 201°. — II wird durch Erhitzen in 1-Methylnaphthalin unter Zusatz von Cu-Bronze unter N₂-Entw. in III übergeführt, Krystalle aus Eg., F. 185—186°. (E. P. 300 279 vom 9/11. 1928, Auszug veröff. 9/1. 1929. D. Prior. 11/11. 1927.) ALTP.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung eines Kondensationsproduktes der Benzodiazinreihe. (Schwz. P. 139 072 vom 30/1. 1928, ausg. 2/6. 1930. D. Prior. 3/2. 1927. Zus. zu Schwz. P. 133 192; G. 1929. II. 3625. — C. 1929. II. 2504 [A. P. 1 724 086].) ALTPETER.

C. F. Boehringer & Söhne G. m. b. H., Mannheim-Waldhof, Extraktion von Purinbasen aus Naturstoffen unter Verwendung von fl. SO₂ als Extraktionsmittel bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. — Z. B. wird Kakao mit einem Geh. von 2,26% Theobromin, 0,2% Kaffein u. 17,24% Fett in einem Rührautoklav bei 45° mit fl. SO₂ (6—7 at) behandelt, hierauf die Lsg. filtriert. Durch 4malige Wiederholung der Extraktion kann man etwa 95% der Alkaloide gewinnen. In gleicher Weise läßt sich Kaffein neben Theophyllin aus Tee gewinnen. (F. P. 687 732 vom 6/1. 1930, ausg. 12/8. 1930.) ALTPETER.

Chemische Fabrik vormals Sandoz, Basel, Schweiz, Verfahren zur Gewinnung von Gallensäuren. (D. R. P. 506 278 Kl. 12 o vom 25/4. 1926, ausg. 1/9. 1930. — C. 1929. II. 654 [Schwz. P. 128 727 usw.].) SCHOTTLÄNDER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

P. Kraus, Die Arbeiten der „Echtheitskommission“ der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie des Vereins Deutscher Chemiker. (Vgl. C. 1930. I. 2012.) Übersicht über Geschichte u. Arbeitsweise der „Echtheitskommission“. (Textile Forsch. 12. 64—68. Okt. 1930.) FRIEDEMANN.

—, Neue Arbeitsweisen beim Klotzdruck. Beim Drucken von Indanthrenfarben gibt es zwei Schwierigkeiten, die sich weniger beim Maschinendruck als beim Klotzdruck bemerkbar machen, nämlich die merkliche Zers. des Rongalits schon bei gewöhnlicher Temp., also schon vor dem Dämpfen, u. die unzureichende Temp., die in einfachen Dämpfvorrichtungen erzielt wird. Diese Schwierigkeiten werden durch den Colloresinprozeß der I. G. FARBENINDUSTRIE A.-G. behoben. Colloresin ist eine in k. W. l. Verdickung, die in der Hitze, sowie mit Alkalien u. Metallsalzen koaguliert. Die Druckpaste wird ohne Rongalit u. Alkali mit Colloresin angesetzt u. aufgedruckt, erst vor dem Dämpfen wird durch eine Lsg. von *Primenit* — im wesentlichen Rongalit — genommen. Die oben genannten Schwierigkeiten sind durch das neue Verf. behoben. (Indian Textile Journ. 40. 551—52. 30/9. 1930.) FRIEDEMANN.

E. M. Margis, Das Färben von Kunstseide und Kunstseidemischungen. (Amer. Dyestuff Reporter 19. 477—81. 4/9. 1930. — C. 1930. II. 1284.) FRIEDEMANN.

Karl Hahn, Das Färben von Knöpfen aus vegetabilem Elfenbein. (Dyer Calico Printer 64. 399—400. 3/10. 1930. — C. 1930. II. 2961.) FRIEDEMANN.

James J. Deeney, Öle, Fette und Wachse in Druckfarben. Allgemeiner Überblick über die hauptsächlichsten für Druckfarben verwandten pflanzlichen u. tier. Fette u. Öle u. Wachse. (Amer. Ink Maker 8. Nr. 7. 25—27. 35. Juli 1930.) STBERT.

—, Der Schwerspat und die Lithoponesorten. Molekulare Lithopone als Doppelumsatzprod. von ZnSO₄ u. BaS. Mischungslithopone durch Zugabe von natürlichem Schwerspat zu gefällter Lithopone. (Moniteur Produits chim. 12. Nr. 139. 8—9. 15/10. 1930.) KÖNIG.

W. A. Wood, Eine Röntgenstrahlenuntersuchung von Lithoponen. Mit Hilfe von Röntgenstrahlen wurde untersucht, ob Zinklithopon ein Gemisch von Zinksulfid u. Bariumsulfat, eine Verb. oder eine feste Lsg. einer Komponente in der anderen ist. Es konnte festgestellt werden, daß eine Verb. nicht vorliegt, da sowohl Zinksulfid wie

Bariumsulfat nachgewiesen werden können, es liegt also ein Gemisch vor mit der Einschränkung, daß Lithopone bzgl. der Pigmenteig. sich von einer mechan. Mischung von Zinksulfid u. Bariumsulfat unterscheidet, ein Unterschied, der auch durch eine verschiedene Korngröße bei der photograph. Aufnahme zum Ausdruck kommt. Entsprechend gleiche Resultate wurden für Cd-Lithopone gefunden, die aus Cd-Sulfid u. Ba-Sulfat besteht. (Journ. Soc. chem. Ind. 49. Transact. 300—01. 11/7. 1930. Teddington, Middlesex.) JUNG.

I. G. Farbenindustrie, Neue Farbstoffe. Naphthol AS-LT gibt mit der Echtrot TR-Base ein bläulicheres klares Rot von vorzüglicher Echtheit gegen Licht, Cl u. h. NaOH-Lsgg. Auch mit anderen Basen kuppelt Naphthol AS-LT zu lichtechten Färbungen. Indigosolgrün IB erscheint jetzt zwecks besserer Löslichkeit als Teig. Cellitonechtbraun 3 R Pulver liefert sehr echte, ätzbare Brauntöne auf Acetatseide; man färbt es im leicht schäumenden Seifenbade. (Dtsch. Färber-Ztg. 66. 890. 26/10. 1930.) FRIEDEM.

Arthur B. Portman, Lackrot C, seine Herstellung, Eigenschaften und Verwendung. Allgemeiner Überblick über die Herst. u. Eigg. des Lackrots C, C₁₇H₁₃O₄N₂ClS, u. seiner Na- u. Ba-Salze. (Amer. Ink Maker 8. Nr. 7. 21—23. 35. Juli 1930. Federal Color Lab.) SIEBERT.

D'Ans, Neuere Untersuchungen über die Oxydation von Leinölanstrichfarben. Die wichtigsten Pigmente können in 3 Gruppen eingeteilt werden: 1. Indifferente Pigmente, wie *Blanc fixe*, TiO₂, Quarz, ferner Graphit, Eisenglimmer etc., die weder von den Atmosphärlinien, noch vom Öl u. seinen Oxydationsprodd. verändert werden. 2. ZnS, das gegen Öl indifferent, durch Licht u. O₂ zerstört wird; hierher gehören auch manche Buntpigmente. 3. Pigmente, die gegen O₂ relativ beständig sind, wie *Bleiweiß* u. *Zinkweiß*, ferner *Mennige*, aber mit den Öxydationsprodd. Umsetzungen zu Verbb. eingehen, die die Eigg. der Anstriche beeinflussen. Der vom Vf. als „A t m e n d e r Ö l e“ bezeichnete Oxydationsprozeß der Öle wurde durch weitere Beobachtungen als richtig befunden. Die Öxydation verläuft in 2 Teilen. Der erste verläuft rasch u. beruht im wesentlichen in der Aufnahme des O₂ durch die Doppelbindungen, also ein aufbauender Prozeß im Sinne der Filmbldg. Im zweiten Teil tritt der zerstörende Einfluß der langsamen Weiteroxydation unter allmählichem Substanzverlust in Erscheinung. Von den 6 Doppelbindungen, die im Triglyceridmol. des *Leinöls* angenommen werden, werden rund 5 durch 5 Moll. O₂ abgesätt., was sowohl durch die O₂-Bilanz wie durch JZZ., wenn auch etwas unsicher, nachgewiesen werden konnte. Die O₂-Anlagerung findet zunächst unter Bldg. instabiler *Peroxyde* statt, die starke Oxydationsmittel sind. Die Atmung des oxydierten *Leinöls* verläuft weiter unter Bldg. niedrigmolekularer Oxydationsprodd., unter Beteiligung der *Leinölperoxyde*. Hierbei findet auch *H₂O-Bldg.* statt, ein Beweis, daß H-Atome wegoxydiert werden. Die O₂- u. H₂O-Bilanz zusammen ergeben die Tatsache, daß man außer der W.-Menge, die bei der Bldg. der CO₂ u. des CO auftreten muß, bei 130° im N₂-Strom aus den Ölfilmern noch so viel W. austreiben kann, daß für jedes durch die Doppelbindungen aufgenommene O₂-Mol. ein Mol. W. entsteht. Diese stöchiometr. Beziehung beschränkt die Zahl der Möglichkeiten für die Konst. des *Linoxyns*. Außer den Oxydationsprodd. CO₂, CO, HCO₂H, CH₂O konnten auch einige höhermolekulare Oxydationsprodd., wie *Propionsäure*, *Azelainsäure*, ferner ein aus *Capron-*, *Capryl-* u. *Pelargonsäure* bestehendes Säuregemenge gefaßt werden. Nach den bisherigen Feststellungen ist die Menge der durch Oxydation gebildeten organ. Säuren so groß, daß sie das Steigen der SZ. durchaus erklären läßt. Ein Teil der bei der *Leinöloxydation* gebildeten höhermolekularen Säuren tritt frei, ein anderer Teil, wie *Azelainsäure*, tritt im wesentlichen mit einer CO₂-H-Gruppe an Glycerin gebunden auf. In Übereinstimmung mit EIBNER gelang es nicht, das Auftreten *freien Glycerins* bei der *Leinöloxydation* nachzuweisen. Das Mengenverhältnis zwischen CO₂ u. HCO₂H ist wechselnd, auch wenn die Summe beider dieselbe bleibt. *Bleiweißanstriche* ergeben wenig HCO₂H u. viel CO₂, *Zinkweißanstriche* viel HCO₂H u. weniger CO₂. Der Abbau des *Leinöls* durch Oxydation ist ein recht erheblicher, u. nach 8 Wochen sind etwa 8% der C-Atome des *Leinöls* wegoxydiert u. in flüchtige Verbb. verwandelt. Die höhermolekularen Säuren verbleiben im Film u. bilden mit den Pigmenten beständige Verbb. Der Oxydationsprozeß des *Leinöls* wird durch Licht nicht nur beschleunigt, sondern auch in seinem Verlauf beeinflusst. Alle Pigmente, bunte u. weiße, hemmen den Einfluß des Lichts auf die *Leinöloxydation*; besonders wird der Einfluß des Lichts durch dunkle Pigmente herabgesetzt. Weiß im Ultraviolett sind *Blanc fixe*, *Kreide*, Al₂O₃, *Tom*, MgO. Schwarz dagegen ZnO, ZnS, TiO₂. *Bleiweiß* nimmt eine mittlere Stellung ein. Bei Belichtung

von Pigmentanstrichen mit einer Quarz-Hg-Dampf-Lampe werden am stärksten Bleiweißanstriche verändert. Bei ZnS u. *Lithopone* konnte unter dem Einfluß ultravioletten Lichts Oxydation zu $ZnSO_4$ nachgewiesen werden. Feuchtigkeit hat keinen ausschlaggebenden Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit des Leinöls. Völlig durchgetrocknete Filme nehmen, in W. eingelegt, 20-mal so viel W. auf als in gesätt. feuchter Atmosphäre; parallel damit geht die Quellung der Filme. Aus den absol. Quellungszahlen (s. Tabelle im Original) folgt, daß man die Pigmente in 2 Gruppen einteilen kann, solche, die die Quellungsfähigkeit der Filme nicht verändern (Bleiweiß, TiO_2 , Blanc fixe, Quarz usw.) u. solche, die dem Film ein erhöhtes Quellvermögen verleihen (ZnO). Bei der Prüfung auf Wetterbeständigkeit von Anstrichfarben ist auf die Zerstörung durch Pilze zu achten, die diese Prüfung absol. fälschen können. (Ztschr. angew. Chem. 41. 1193—97. Berlin, Deutsche Gasglühlicht-Auer-Ges.) SCHÖNFELD.

D'Ans, *Oxydation und Verwitterung von Leinölanstrichen*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Der Einfluß der aufgefundenen Oxydationsprodd. des Leinöls auf die Haltbarkeit der Filme wurde näher untersucht. Auf Glasplatten, auf denen sich die durchgetrockneten Filme von Firnis oder von Firnis mit Pigmenten befanden, wurden kleine Mengen der Abbauprodd. aufgetropft u. ihr Einfluß auf den Film untersucht. Die Wrkg. der Säuren (HCO_2H , Capronsäure usw.) auf die Leinölfilme u. Filme mit indifferenten Pigmenten war eine gleichartige. Ameisensäure u. Essigsäure haben nur eine geringe Wrkg. Propionsäure löst sich bereits leichter im Film u. bringt diesen zum Quellen. Noch stärker wirken Capronsäure u. Pelargonsäure oder Linolsäure ein. Bei Wiederholung der Verss. mit Anstrichen, welche bas. Pigmente enthalten, wie Zink- u. Bleiweiß, treten kompliziertere Erscheinungen auf. Bei Einw. von HCO_2H u. $CH_3 \cdot CO_2H$ bleibt der Film so gut wie intakt, die Pigmente werden aber gel. Das *Zn-Salz der Propionsäure* führt zu einer starken Zerstörung des Films. Bei Anwendung von Capron- u. Pelargonsäure quellen die Filme stark u. werden spröde u. brüchig. Öl- u. Linolsäure ergeben starkes Quellen u. Klebrigwerden. In feuchter, warmer Atmosphäre ruft Capronsäure eine starke Quellung u. W.-Aufnahme hervor. — Bei der Verseifung des *Linoxyns* kann Bldg. kleiner Mengen CO_2 u. HCO_2H nicht vermieden werden, die Oxydation geht also weiter. In den Hydrolysenprodd. wurde nachgewiesen Glycerin, Propion-, Capron- u. Pelargonsäure u. viel *Azelainsäure*; natürlich auch Stearinsäure u. gewisse Mengen unveränderter Linolen-, Linol- u. Ölsäure; ferner *Oxystearinsäure*. Dabei bleibt ein Rest eines harzartigen Körpers zurück, der später untersucht werden soll. (Ztschr. angew. Chem. 42. 997—99. Berlin.) SCHÖNFELD.

Anis R. Peterson, *Praktische Anwendungen der visuellen Spektrophotometrie*. In vielen Fällen (die Azofarbstoffe bilden wegen ihrer charakterist. Reduktionsprodd. eine gewisse Ausnahme) ist die spektroskop. Unters. von Farbstoffen der rein chem. überlegen. Besonders wertvoll ist hier das Spektrophotometer, das von der Beeinflussung der Versuchsergebnisse durch Geschick u. Technik des Prüfers unabhängig macht. Man verwendet es in der qualitativen u. quantitativen Analyse von Farbstoffen u. Farbstoffgemischen u. zur Erkennung von Indicatorumschlägen. (Amer. Dyestuff Reporter 19. 638—41. 13/10. 1930.) FRIEDEMANN.

Heberlein & Co. A.-G., Wattwil, Schweiz, *Verfahren zur Erzeugung von Brokat-effekten auf flächigen Textilgebilden*, dad. gek., daß die Musterung mittels örtlicher Pressung auf einem Gebilde, dem mit Hilfe eines Bindemittels mit Pigment überzogene Garne einverleibt sind, durch Breitpressen des Garnüberzuges an den Preßstellen bewirkt wird. Als Bindemittel können Leim, Gelatine, Lacke, z. B. Nitro- oder Acetylcelluloselacke u. als Pigmente Mineral- u. Erdfarben, Lackfarben u. Metallpulver verwendet werden. (D. R. P. 507 314 Kl. 8b vom 11/7. 1929, ausg. 15/9. 1930.) SCHMEDES.

Henry Dreyfus, London, übert. von: **George Holland Ellis**, Spondon b. Derby, England, *Färben und Bedrucken von Celluloseacetat*. (Can. P. 276 512 vom 12/3. 1926, ausg. 20/12. 1927. — C. 1926. II. 2947 [E. P. 253 978].) FRANZ.

Henry Dreyfus, London, übert. von: **George Holland Ellis** und **William Oakland Goldthorpe**, Spondon b. Derby, England, *Färben und Bedrucken von Celluloseacetatseide*. (Can. P. 276 515 vom 4/12. 1926, ausg. 20/12. 1927. — C. 1927. II. 1205 [E. P. 269 960].) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, und **George Holland Ellis**, Spondon b. Derby, *Färben und Bedrucken von Celluloseacetat mit Küpenfarbstoffen*. (E. P. 262 506 vom

7/9. 1925, ausg. 6/1. 1927. — C. 1927. II. 1515 [F. P. 622340] u. C. 1927. I. 2359 [E. P. 263473.] SCHMEDES.

General Aniline Works Inc., New York, übert. von: **Paul Virck**, Dessau, *Erzeugung von echten Färbungen und Drucken auf Wolle, Seide oder Acetatseide.* (A. P. 1 774621 vom 6/12. 1927, ausg. 2/9. 1930. D. Prior. 8/10. 1926. — C. 1929. II. 1077 [E. P. 306637].) FRANZ.

Celanese Corp. of America, Delaware, übert. von: **George Holland Ellis** und **Ralph James Mann**, Spondon b. Derby, *Mustern von Celluloseacetat enthaltenden Geweben.* (A. P. 1 773975 vom 17/5. 1927, ausg. 26/8. 1930. E. Prior. 15/6. 1926. — C. 1928. I. 417 [E. P. 277414].) FRANZ.

Morton Sundour Fabrics, Ltd., Carlisle, **J. Morton**, **J. E. G. Harris**, Edinburgh, und **J. I. M. Jones**, Lancaster, *Verfahren zur Herstellung gemusterter Gewebe.* Ein l. Salz der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure wird auf gefärbtes oder ungefärbtes Garn aufgebracht, dann das imprägnierte Garn mit nicht imprägnierten verwebt, u. mit einer Lsg. oder Paste, enthaltend einen Küpenfarbstoff, Alkali u. ein Reduktionsmittel, gefärbt bzw. bedruckt. Das Salz der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure dient als Reserve für die Küpenfarbstoffe. 1. Gebleichtes Baumwollgarn wird mit einem Leim behandelt, der Weizenmehl, Ammoniak, Talg, Seife, Gummi arabicum u. *m*-nitrobenzolsulfonsaures Na enthält, dann mit ungebleichtem Baumwollgarn verwebt u. mit einer Paste bedruckt, die Caledon Rot BN, Glycerin, Britishgum, Kaliumcarbonat u. Natriumformaldehydsulfoxylat enthält, dann wird getrocknet, gedämpft u. in einem Bade entwickelt, das Schwefelsäure u. Natriumbichromat enthält. — 2. Baumwollgarn, das mit Caledon Blau R gefärbt ist, wird wie unter 1. reserviert u. mit *Viscosekunstseide* verwebt u. wie unter 1. angegeben, bedruckt. Im 1. Beispiel kann man auch als Druckpaste eine Paste verwenden, die Caledon Blau R, *Zinnoxidul*, Glycerin u. NaOH enthält. Das Garn kann vor dem Reservieren mit Schwefelfarbstoffen, bas. u. direkten Farbstoffen, Entwicklungsfarbstoffen u. mit Küpenfarbstoffen gefärbt werden. (E. P. 328 996 vom 6/11. 1928, ausg. 5/6. 1930.) SCHMEDES.

Stein Fur Dyeing Co., Inc., V. St. A., *Bleichen von Fellen.* (F. P. 653 922 vom 5/5. 1928, ausg. 29/3. 1929. — C. 1930. I. 3832 [E. P. 318 471].) SCHOTTLÄNDER.

Stein Fur Dyeing Co., Inc., V. St. A., *Bleichen von Fellen.* (F. P. 653 923 vom 5/5. 1928, ausg. 29/3. 1929. — C. 1930. I. 3832 [E. P. 318 472].) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Marx**), *Verfahren zum Färben von Fellen, Haaren u. dgl. durch Tränken mit Cu- oder Fe-Salzen u. darauffolgende Färbung mit einer Mischung aus p- oder m-Diaminen u. aromat. Dioxyverb. in Ggw. von Oxydationsmitteln, dad. gek., daß man als Dioxyverb. Brenzcatechin, Halogenhydrochinone oder 1-Methyl-3,5-dioxybenzol (Orcin) verwendet.* (Russ. P. 7777 vom 6/1. 1927, ausg. 31/1. 1929. D. Prior. 4/2. 1914.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Marx**), *Verfahren zum Färben von Fellen, Haaren, Federn u. dgl. Die vorbehandelten oder nicht-vorbehandelten Gegenstände werden in Ggw. eines Oxydationsmittels mit solchen Derivv. des 2,4-Phenylendiamins gefärbt, die in 1 eine Alkyl- oder Oxalkylgruppe oder ein Halogen u./oder in beliebiger Stellung eine Nitrogruppe enthalten, wie z. B. Nitro-*m*-diaminoanisol, Nitro-*m*-toluylendiamin u. 1-Nitro-2,4-diaminobenzol.* (Russ. P. 7778 vom 6/1. 1927, ausg. 31/1. 1929. D. Prior. 8/2. 1913.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Neelmeier**, Leverkusen), *Erzeugung von Färbungen auf der Faser.* (D. R. P. 508 387 Kl. 8 m vom 5/5. 1926, ausg. 26/9. 1930. — C. 1928. II. 2063 [E. P. 293 813].) FRANZ.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: **Winfrid Hentrich** und **Max Hardtmann**, Wiesdorf a. Rh., **Ernst Tietze**, Köln a. Rh., *Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser.* (A. P. 1 759 258 vom 20/12. 1928, ausg. 20/5. 1930. D. Prior. 28/12. 1927. — C. 1930. II. 1141 [E. P. 321 737].) FRANZ.

The Calico Printer's Association Ltd., **Louis Amédée Lantz** und **Ronald Watson**, Manchester, England, *Erzeugen von Dampfnilinschwarz auf Textilfasern.* (D. R. P. 508 254 Kl. 8 m vom 21/7. 1927, ausg. 25/9. 1930. E. Prior. 20/7. 1926. — C. 1928. I. 755 [E. P. 279 164].) FRANZ.

Soc. Minière „La Barytine“, Frankreich, *Titanfarbstoffe.* Frisch gefälltes Ti(OH)₄ oder die zu seiner Herst. dienenden Lsgg. werden mittels Schutzkolloide, wie Gelatine, Dextrin o. dgl., in teilweis kolloiden Zustand übergeführt. Die Schutzkolloide verschwinden beim Glühen des Hydroxyds. (F. P. 686 440 vom 11/12. 1929, ausg. 25/7. 1930.) KÜHLING.

Titan Co. A/S., Fredriksstad (Erfinder: **L. E. Barton** und **L. W. Ryan**), *Titanpigmente.* (Schwed. P. 66 352 vom 8/11. 1926, ausg. 13/11. 1928. — C. 1929. I. 1866 [Oe. P. 111 241].) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Pigmentfarben.* Man vereinigt die Tetrazoverbb. von aromat. Diaminen, die in o-Stellung zur Aminogruppe eine Alkyl-, Aralkyl- oder Aryloxygruppe enthalten, mit Kupplungskomponente, die keine Sulfogruppe enthalten u. behandelt die so erhaltenen Disazofarbstoffe mit Metallsalzen. Man erhitzt den Disazofarbstoff aus tetrazotiertem *o-Dianisidin* u. β -Naphthol mit Cu-Formiat, gegebenenfalls unter Zusatz von Dispersionsmitteln; der Farbstoff liefert auf Papier sehr lichtechte blaue Färbungen. Beim Kochen des Disazofarbstoffes aus diazotiertem *o-Dianisidin* und dem Anilid der 2,3-Oxynaphthoesäure mit einer wss. Lsg. des Tetraminkupfersulfats erhält man einen sehr lichtechten blauen Farbstoff, der sich zum Färben von Zement eignet. Erhitzt man den Disazofarbstoff aus tetrazotiertem *o-Dianisidin* u. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon unter Druck mit einer wss. Lsg. von Cu-Acetat, so erhält man einen sehr lichtechten braunen Farbstoff. Die Farbstoffe eignen sich zum Färben von Leim, Kalkfarben usw.; durch Vermischen mit Celluloseestermassen kann man sie in sehr fein verteilten Zustand überführen. (F. P. 677 298 vom 25/6. 1929, ausg. 6/3. 1930. D. Prior. 27/8. 1928.) FRANZ

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Azofarbstoffen.* Man vereinigt eine Diazoaminoverb. aus einer Diazoverb. u. einem primären Amin mit zwei Carboxylgruppen oder einer Carboxylgruppe u. einer Sulfogruppe mit einer Kupplungskomponente u. spaltet dann die Diazoaminoverb. Die Herstellung des Azofarbstoffs kann in Substanz oder auf der Faser erfolgen. Das Verf. eignet sich besonders zum Drucken. Man behandelt eine mit 2,3-Oxynaphthoesäure-2'-naphthylamid imprägnierte Baumwolle mit einer mit Essigsäure angesäuerten u. mit Alaun versetzten Lsg. der Diazoaminoverb. aus diazotiertem 4-Chlor-2-amino-1-methylbenzol u. 4-Sulfo-2-aminobenzoessäure, die Entwicklung des Farbstoffs auf der Faser wird durch Erhöhen der Temp. beschleunigt, man erhält ein sehr echtes klares Rot. — Man vermischt die Diazoaminoverb. aus diazotiertem 4-Chlor-2-amino-1-methoxybenzol u. 5-Sulfo-3-aminobenzoessäure im molekularem Verhältnis mit einer Lsg. von 2,3-Oxynaphthoesäure-2'-toluidid in der berechneten Menge NaOH u. verdampft unter vermindertem Druck zur Trockne; das erhaltene Prod. wird mit Türkischrotöl, Harnstoff, Stärke, Traganthverdünnung u. W. vermischt auf das Gewebe gedruckt, mit einem Bade, das Ameisensäure u. Na₂SO₄ enthält, entwickelt, nach dem Seifen, Kochen, Spülen u. Trocknen erhält man klare blautichigrote Drucke. Verwendet man die Diazoaminoverb. aus diazotiertem 2,5-Dichloranilin u. 5-Sulfo-2-aminobenzoessäure u. 2,3-Oxynaphthoesäure-2',5'-dimethoxyanilid, so erhält man braune Färbungen. Man vermischt die Diazoaminoverb. aus diazotiertem 4-Chlor-2-amino-1-methylbenzol u. 4-Sulfo-2-aminobenzoessäure mit dem Na-Salz des 2,3-Oxynaphthoesäure-2'-methylanilids u. verarbeitet das Gemisch mit neutralen Verdickungsmitteln zu einer Druckpaste, bedruckt das Gewebe, entwickelt mit einem h. Essigsäure enthaltendem Bade, man erhält sehr echte lebhafte rote Färbungen. Eine Mischung aus der Diazoaminoverb. aus diazotiertem 4-Chlor-2-amino-1-methylbenzol u. 4-Sulfo-2-aminobenzoessäure mit 2-Oxycarbazol-3-carbonsäure-2'-anisidid liefert beim Druck auf Baumwolle nach dem Entwickeln mit Essigsäure gelbbraune Färbungen. Die Mischung der Diazoaminoverb. aus diazotiertem 3-Chlor-1-aminobenzol u. 4-Sulfo-2-aminobenzoessäure mit 2,3-Oxynaphthoesäure-2'-toluidid wird unter Zusatz von Dioxydiäthylsulfid u. NaOH u. einer neutralen Verdickung auf eine Druckpaste verarbeitet, die hiermit bedruckte Baumwolle wird gedämpft oder verhängt u. dann die Färbung durch Behandeln mit einem Essigsäure u. Na₂SO₄ enthaltenden Bade entwickelt. Man erhält gelborange Färbungen. In manchen Fällen ist ein Zusatz von Benzylanilinsulfonsäure oder Chromat vorteilhaft. (E. P. 329 353 vom 16/11. 1928, ausg. 12/6. 1930.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Azofarbstoffe.* (Schwz. P. 139 181 vom 1/5. 1928, ausg. 16/6. 1930. D. Prior. 10/6. 1927. — C. 1930. I. 442 [F. P. 658 763].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Azofarbstoffe.* (Schwz. P. 138 876 vom 6/2. 1928, ausg. 2/6. 1930. D. Prior. 21/2. 1927. — C. 1928. I. 3118 [E. P. 285 812].) FRANZ.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: **Hugo Schweitzer**, Wiesdorf a. Rh., *Azofarbstoffe.* (A. P. 1 775 605 vom 16/12. 1927, ausg. 9/9. 1930. D. Prior. 13/12. 1926. — C. 1928. I. 1719 [E. P. 282 107].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Substantiver Azofarbstoff*. (Schwz. P. 139 647 vom 23/2. 1928, ausg. 16/7. 1930. D. Prior. 28/2. 1927. Zus. zu Schwz. P. 134 101. — C. 1928. I. 2999 [E. P. 286 227].) FRANZ.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: **Harry Grimm**, Wiesdorf a. Rh. und **Heinrich Clingstein**, Köln a. Rh., *Azofarbstoffe aus Oxynaphthocarbazolen*. (A. P. 1 766 434 vom 28/6. 1926, ausg. 24/6. 1930. D. Prior. 26/6. 1925. — C. 1927. I. 2362 [F. P. 617 211].) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, übert. von: **Gérald Bonhôte**, Montana, Schweiz, *Herstellung von Azofarbstoffen der Pyrazolreihe*. (A. P. 1 771 767 vom 20/11. 1928, ausg. 29/7. 1930. Schwz. Prior. 24/11. 1927. — C. 1929. I. 1747 [E. P. 301 096].) FRANZ.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, *Neue Sulfotolylpyrazolonverbindungen*. (Tschechosl. P. 28 553 vom 2/3. 1926, ausg. 10/5. 1929. — C. 1926. II. 2353 [E. P. 252 957].) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen*. Man vereinigt Diazoverbb., die Sulfo- oder Carboxylgruppen enthalten, mit am Stickstoff substituierten 4-Oxy-2-chinolonen, die im Benzolkern noch andere Substituenten enthalten können. Die erhaltenen wasserunl. Azofarbstoffe können als Pigmente oder zum Färben von Celluloseacetatseide verwendet werden. Diazotiertes Anilin gibt mit *N-Phenyl-4-oxy-2-chinolon* einen gelben Farbstoff. Der Azofarbstoff aus diazotiertem m-Nitranilin u. *N-Methyl-4-oxy-2-chinolon* färbt Acetatseide grünstichiggelb. Diazotiertes 4-Chloranilin gibt mit *6-Chlor-N-äthyl-4-oxy-2-chinolon* einen Acetatseide gelb färbenden Farbstoff. Der Farbstoff aus diazotiertem p-Aminodimethylanilin u. *N-Methyl-4-oxy-2-chinolon* färbt Acetatseide violett. Diazotiertes m-Nitranilin liefert mit *N-(2'-Methoxyphenyl)-4-oxy-2-chinolon*, erhältlich durch Erhitzen von *N-(2'-Methoxyphenyl)-anthranilsäure* mit Essigsäureanhydrid, einen gelben Pigmentfarbstoff. (F. P. 677 491 vom 27/6. 1929, ausg. 11/3. 1930. D. Prior. 5/7. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen*. Man vereinigt Diazoverbb., die keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten, in Substanz oder auf einer Grundlage mit 2,3-Oxynaphthoyl-4-amino-1-alkoxybenzol, das im Benzolkern eine Alkyl- oder Alkyloxygruppe enthält. Die Farbstoffe liefern sehr leuchtete Färbungen. — 2,3-Oxynaphthoyl-4-amino-2-methyl-1-methoxybenzol liefert auf Baumwolle mit diazotiertem m-Xylidin rote, 2,3-Oxynaphthoyl-4-amino-3-methyl-1-methoxybenzol mit diazotiertem m-Xylidin blautichigrote, mit 5-Chlor-2-toluidin blautichigrote, mit 3-Nitro-4-toluidin blautichig bordeauxrote, 2,3-Oxynaphthoyl-4-amino-1,3-dimethoxybenzol mit 2,4-Dichloranilin oder 4,6-Dichlor-3-toluidin gelbrote, 2,3-Oxynaphthoyl-4-amino-6-chlor-1,3-dimethoxybenzol mit 4,6-Dichlor-3-toluidin rote, 2,3-Oxynaphthoyl-4-amino-1,2-dimethoxybenzol u. 2,5-Dichloranilin bräunlichrote, 2,3-Oxynaphthoyl-4-amino-6-chlor-1,2-dimethoxybenzol u. 2,5-Dichloranilin orangebraune Färbungen, deren Lichtechtheit durch Nachbehandeln mit Cu-Verbb. noch verbessert werden kann. Durch Vereinigen der Diazoverb. des 4-Chlor-2-toluidins mit 2,3-Oxynaphthoyl-4-amino-2-methyl-1-methoxybenzol erhält man einen sehr lichtechten klaren roten Farblack. Einen ebenfalls roten Farblack erhält man aus diazotiertem 4-Nitro-2-toluidin u. 2,3-Oxynaphthoyl-4-amino-3-methyl-1-methoxybenzol. Der Farblack aus diazotiertem 4-Nitro-1,2-anisidin u. 2,3-Oxynaphthoyl-4-amino-1,3-dimethoxybenzol ist blautichig rot. (F. P. 679 280 vom 25/7. 1929, ausg. 10/4. 1930. D. Prior. 25/7. u. 25/8. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen*. Man vereinigt Diazoverbb., die keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten in Substanz oder auf der Faser, mit 4-(2,3-Oxynaphthoyl)-4'-acyldiaminodiphenylen. Die hiernach erhältlichen braunen, braunroten oder granatbraunen Färbungen sind echt gegen Chloren u. Peroxyd. Auf einer mit 2,3-Oxynaphthoylacetyldianisidin getränkten Baumwolle erhält mit der Lsg. der Diazoverb. des 2,5-Dichloranilins rötlichbraune Färbungen. Aus 2,3-Oxynaphthoylacetyl-o-tolidin u. diazotiertem Aminoazotoluol erhält man granatbraune Färbungen; mit 2,3-Oxynaphthoylacetylbenzidin erhält man ähnliche Färbungen. (F. P. 681 215 vom 2/9. 1929, ausg. 12/5. 1930. D. Prior. 7/9. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen*. Man vereinigt diazotierte 2-Amino-N-alkylpyrazolanthrone mit den Aryliden der 2,3-Oxynaphthoesäure. Man erhält tiefe braunstichigrote Färbungen.

Mit 2,3-Oxynaphthoyl-4-chlor-2-anisidin getränkte Baumwolle wird durch Behandeln mit einer Lsg. der Diazoverb. des 2-Amino-N-äthylpyrazolanthrone bordeauxrot gefärbt. Die gleiche Diazoverb. liefert mit 2,3-Oxynaphthoyl-2-phenetidin, 2,3-Oxynaphthoyl-2-anisidin, 2,3-Oxynaphthoyl-3-chloranilin u. 2,3-Oxynaphthoyl-2-naphthylamin brauntichig bordeauxrote Färbungen. (F. P. 681 269 vom 3/9. 1929, ausg. 13/5. 1930. D. Prior. 8/9. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen*. Man vereinigt Diazoverbb., die keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten, mit 2,3-Oxynaphthoyl-4-aminoacenaphthen. Man kann die Farbstoffe in Substanz, auf der Faser oder in Ggw. eines Substrates herstellen. Mit 2,3-Oxynaphthoyl-4-aminoacenaphthen imprägnierte Baumwolle liefert mit der Lsg. der Diazoverb. des 2-Nitranilins granatbraune, 2,5-Dichloranilins orangebraune, des 2,4-Dichloranilins bordeaux, des 3-Nitro-1,4-toluidins bordeaux, des 5-Nitro-2-toluidins blaustichig-granat, des 4-Nitro-2-anisidins bordeaux, des 3-Nitro-1,4-anisidins korinth, des 1-Aminoanthrachinons granatbraune, des Dianisidins nach dem Behandeln mit Kupferverb. tiefblaue, des Aminoazotoluols blaustichig korinth und des 5-Chlor-2-toluidins blaustichig rote Färbungen. (F. P. 681 432 vom 6/9. 1929, ausg. 14/5. 1930. D. Prior. 8/9. 1928.) FR.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen*. Man vereinigt die Diazoverbb. von 4-Aminodiphenylaminen, die in o-Stellung zur Iminogruppe eine Nitrogruppe haben, mit den Aryliden der 2,3-Oxynaphthoesäure. Mit 2,3-Oxynaphthoyl-p-chloranilin imprägnierte Baumwolle liefert nach dem Entwickeln mit der Lsg. der Diazoverb. des 4-Amino-3'-chlor-6'-nitrodiphenylamin bäuchechte granatbraune Färbungen. Echte Granatfärbungen erhält man aus 2,3-Oxynaphthoyl-2-naphthylamin u. diazotiertem 4-Amino-2,4'-dinitrodiphenylamin. Als Diazokomponente kann man ferner verwenden 4-Amino-2'-nitrodiphenylamin, 4-Amino-3'-chlor-6'-nitrodiphenylamin, 4-Amino-2,5-dimethyl-3-chlor-6'-nitrodiphenylamin, 4-Amino-3-methyl-2,4'-dinitrodiphenylamin, 4-Amino-3-methoxy-2,4'-dinitrodiphenylamin, 4-Amino-3-chlor-2,4'-dinitrodiphenylamin, 4-Amino-2,5-dichlor-2,4'-dinitrodiphenylamin u. 4-Amino-3-nitro-2,4'-dinitrodiphenylamin. (F. P. 681 536 vom 9/9. 1929, ausg. 15/5. 1930. D. Prior. 11/9. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen*. Man vereinigt Diazoverbb. von arom. oder heterocycl. Aminen, die keine Sulfogruppe enthalten, oder ihre Derivv. mit den Aryliden der 2-Oxycarbazol-3-carbonsäure. Die hiernach erhältlichen Färbungen sind lichtecht. Mit 2-Oxycarbazol-3-carbonsäure- α -naphthalid imprägnierte Baumwolle wird durch Entwickeln mit einer Lsg. von diazotiertem 2-Aminocarbazol brauntichig braun gefärbt. Man erhält die Arylide der 2-Oxycarbazol-3-carbonsäure aus der 2-Oxycarbazol-3-carbonsäure u. den Aminen durch Erwärmen in Toluol mit PCl_3 oder durch Einwirken des Säurechlorids auf die Amine. Das Anilid der 2-Oxycarbazol-3-carbonsäure liefert mit diazotiertem Dianisidin blauschwarze, o-Phenetidin-azo- α -naphthylamin blaustichig-schwarze, m-Nitro-o-anisidin braungelbe, p-Nitro-o-anisidin braune, 2-Aminocarbazol braunrote u. 9-Äthyl-3-aminocarbazol braunrote Färbungen. Das α -Naphthalid der 2-Oxycarbazol-3-carbonsäure gibt mit diazotiertem Dianisidin tiefblaue, o-Phenetidin-azo- α -naphthylamin tiefschwarze, m-Nitro-o-anisidin braunrote, p-Nitro-o-anisidin rotstichig braune, 2-Aminocarbazol brauntichig bordeaux u. 9-Äthyl-3-aminocarbazol bordeauxrote Färbungen. Das β -Naphthalid der 2-Oxycarbazol-3-carbonsäure liefert mit diazotiertem m-Nitro-o-anisidin braune, 2-Aminocarbazol brauntichig bordeauxrote u. 9-Äthyl-3-aminocarbazol bordeauxrote Färbungen. Das p-Anisidid der 2-Oxycarbazol-3-carbonsäure gibt mit der Diazoverb. des m-Nitro-o-anisidins braunschwarze, 2-Aminocarbazol brauntichig bordeauxrote, 9-Äthyl-3-aminocarbazol bordeauxrote, 2,5-Dichloranilin gelbbraune u. 5-Nitro-2-anisidin rotstichig braune Färbungen. Die Färbungen aus dem o-Anisidid der 2-Oxycarbazol-3-carbonsäure u. diazotiertem 2,5-Dichloranilin sind gelbbraun, die aus 3-Nitro-2-anisidin u. 5-Nitro-2-anisidin braun. (F. P. 684 682 vom 9/11. 1929, ausg. 30/6. 1930. D. Prior. 16/11. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen*. Man vereinigt die Diazoverbb. von o-Aminobenzophenon, seinen Derivv. oder Substitutionsprodd. mit wasserunl. Azofarbstoffe liefernden Kupplungskomponenten. Die Herst. der Azofarbstoffe kann in Substanz oder auf der Faser erfolgen. Als Kupplungskomponenten verwendet man die Arylide der 2,3-Oxynaphthoesäure, der Diacetylessigsäure, Oxynaphthocarbazole usw. Man erhält licht- u. bäuch-

echte orangefote, rote oder scharlachrote Färbungen. Man imprägniert Baumwolle mit o-Tolidid der Diaacetessigsäure u. entwickelt mit diazotiertem o-Aminobenzophenon, man erhält grünstichiggelbe Färbungen, mit der Diazoverb. des 4'-Tolyl-2-aminobenzophenons erhält man gelbe Färbungen. Die durch Vereinigen des diazotierten o-Aminobenzophenons mit dem Naphthylamid der 2,3-Oxynaphthoesäure erhältlichen Färbungen sind rot, die aus 4-Chlor-2-aminobenzophenon u. dem Chlortolidid der 2,3-Oxynaphthoesäure erhältlichen scharlach. (F. P. 685 912 vom 2/12. 1929, ausg. 18/7. 1930. D. Prior. 5/12. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von wasserunlöslichen violetten Azofarbstoffen. Man vereinigt Diazoverbb. der Monoacyl-4,4'-diaminodiphenyle, die keine Sulfo- oder Carboxylgruppen enthalten, mit den Aryliden der 2,3-Oxynaphthoesäure. Die hier nach erhältlichen rot- bis blavioletten Färbungen sind echt gegen Chloren u. Behandeln mit Peroxyden. Mit 2,3-Oxynaphthoylaminohydrochinondimethyläther imprägnierte Baumwolle liefert nach dem Behandeln mit der Lsg. der Diazoverb. des Monoacetyldianisidins ein klares rotstichiges Violett. Mit 2,3-Oxynaphthoyl-p-anisidin entsteht ein blaustichiges Violett. Aus 2,3-Oxynaphthoyl-2-naphthylamin u. diazotiertem Monoacetyl-o-tolidin erhält man ein Rotviolett. (F. P. 681 086 vom 31/8. 1929, ausg. 9/5. 1930. D. Prior. 7/9. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Hermann Wagner, Bad Soden, Taunus, und Bartholomäus Vossen, Frankfurt a. M.-Höchst), Darstellung gelber Monoazofarbstoffe. (D. R. P. 508 811 Kl. 22 a vom 20/6. 1928, ausg. 29/9. 1930. — C. 1930. I. 292 [E. P. 313 927].) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung von komplexen metallhaltigen Azofarbstoffen. (D. R. P. 508 333 Kl. 22 a vom 8/9. 1928, ausg. 26/9. 1930. Schwz. Prior. 17/9. u. 30/9. 1927. — C. 1929. I. 445 [E. P. 297 331].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Richard Stüsser, Köln-Deutz), Darstellung von substantiven kupferhaltigen Azofarbstoffen, dad. gek., daß man die Farbstoffe, welche durch Kupplung von Aminen mit o-ständiger Carboxylgruppe mit dem Harnstoff der 2,5-Aminonaphthol-7-sulfonsäure oder ähnlichen Deriv. dieser Säure erhältlich sind, mit Kupfer oder kupferhaltigen Substanzen behandelt. — Der Farbstoff aus diazotierter 2-Aminobenzoesäure u. 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphthylharnstoff-7,7'-disulfonsäure liefert mit CuSO₄ einen Baumwolle lichtecht rot färbenden Farbstoff. Ersetzt man 1 Mol. der o-Aminobenzoesäure durch 1 Mol. 2-Naphthylamin-3-carbonsäure, so erhält man nach dem Behandeln mit CuSO₄ einen Baumwolle braunrot färbenden Farbstoff. Der Farbstoff aus 1 Mol. o-Aminobenzoesäure u. 1 Mol. o-Tolidin u. 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphthylharnstoff-7,7'-disulfonsäure gibt eine Baumwolle rot färbende Cu-Verb. Die Cu-Verb. des Azofarbstoffs aus 2 Moll. o-Aminobenzoesäure u. 1 Mol. 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphthyl-p-phenylendiamin-7,7'-disulfonsäure färbt Baumwolle violett. (D. R. P. 508 584 Kl. 22 a vom 12/7. 1925, ausg. 29/9. 1930.) FR.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, übert. von: Fritz Straub, Basel, Schweiz, Chromverbindungen von Azofarbstoffen. (A. P. 1 775 477 vom 17/9. 1928, ausg. 9/9. 1930. Schwz. Prior. 23/9. 1927. — C. 1929. I. 580 [E. P. 297 478].) FRANZ.

British Dyestuffs Corp. Ltd., übert. von: James Baddiley, Percy Chorley und Rainald Brightman, Blackley, Manchester, Primäre Disazofarbstoffe. (A. P. 1 776 801 vom 19/4. 1928, ausg. 30/9. 1930. E. Prior. 28/4. 1927. — C. 1928. II. 2512 [E. P. 294 922].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von wasserunlöslichen Polyazofarbstoffen. Man vereinigt die Tetrazoverbb. der p,p'-Diaminodiamylamine mit 1 Mol. eines arom. in 4-Stellung kuppelnden Amins, diazotiert von Neuem u. kuppelt mit 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden; die Komponenten sollen keine löslichmachenden Gruppen, wie Sulfo- oder Carboxylgruppen enthalten; man kann die Farbstoffe in Substanz oder auf einer Grundlage erzeugen. Man vereinigt tetrazotiertes Diaminocarbazol mit 1-Methyl-4-methoxy-3-aminobenzol in saurer Lsg., diazotiert u. kuppelt mit dem β-Naphthalid der 2,3-Oxynaphthoesäure, der erhaltene Farbstoff liefert blauschwarze Farblacke, der Farbstoff kann auch auf der Faser erzeugt werden. Man vereinigt tetrazotiertes p,p'-Diaminodiphenylamin in saurer Lsg. mit 1-Methyl-4-äthoxy-3-aminobenzol (p-Kresidin), diazotiert abermals u. behandelt mit der so erhaltenen Lsg. eine mit β-Naphthalid der 2,3-Oxynaphthoesäure getränkte Baumwolle, man erhält ein sattes grünstichiges Schwarz. Ein gleiches Schwarz erhält man aus

dem tetrazotiertem *p,p'*-Diaminodiphenylamin durch Vereinigen mit Aminohydrochinondiäthyläther, Weiterdiazotieren u. Behandeln der mit dem *o*-Toluidid der 2,3-Oxynaphthoesäure imprägnierten Faser. Man tetrazotiert Diaminodiphenylamin u. kuppelt die Tetrazoerb. mit *m*-Toluidin, diazotiert abermals u. entwickelt die mit dem Anilid der 2,3-Oxynaphthoesäure getränkte Baumwolle, man erhält rötlich schwarze Färbungen. (F. P. 682 101 vom 20/9. 1929, ausg. 23/5. 1930.) FRANZ.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Herstellung von Triarylmethanfarbstoffen. (D. R. P. 508 499 Kl. 22 b vom 6/4. 1929, ausg. 27/9. 1930. E. Prior. 18/4. 1928. — C. 1929. II. 662 [E. P. 308 906].) FRANZ.

British Dyestuffs Corp., Ltd., Blackley b. Manchester, England, Herstellung von Triarylmethanfarbstoffen. (D. R. P. 508 694 Kl. 22 b vom 25/10. 1928, ausg. 29/9. 1930. E. Prior. 17/11. 1927. Zus. zu D. R. P. 461 148; C. 1928. II. 396. — C. 1929. I. 1747 [E. P. 301 193].) FRANZ.

J. R. Geigy, A.-G., Schweiz, Herstellung von Azophthaleinfarbstoffen. (F. P. 675 507 vom 22/5. 1929, ausg. 11/2. 1930. D. Prior. 24/5. 1928. — C. 1929. II. 509 [E. P. 312 330].) FRANZ.

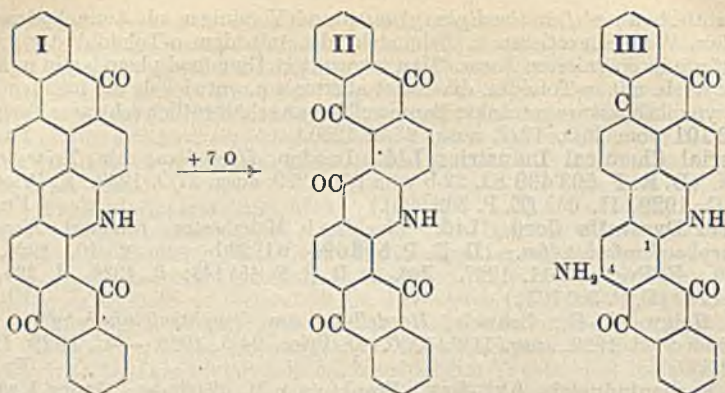
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Georg Kränzlein und Paul Ochwat), Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe. (D. R. P. 507 340 Kl. 22 b vom 8/9. 1927, ausg. 15/9. 1930. — C. 1929. I. 446 [E. P. 296 758].) FR.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Farbstoffe der Anthrachinonreihe. (Tschechosl. P. 28 252 vom 7/8. 1926, ausg. 25/4. 1929. D. Prior. 21/8. 1925. — C. 1928. I. 1099 [D. R. P. 453 769].) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Anthrachinonfarbstoff. (Schwz. P. 138 771 vom 12/12. 1927, ausg. 2/6. 1930. D. Prior. 20/12. 1926. Zus. zu Schwz. P. 127 036. — C. 1928. I. 1099 [D. R. P. 453 769].) FRANZ.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Schweiz, Herstellung von sauren Farbstoffen der Anthrachinonreihe. Man läßt auf Halogenderivv. von Sulfonsäuren des 1-Amino-4-arylaminoanthrachinons, die Sulfogruppen im Benzol- u. im Anthrachinonkern enthalten, in wss. Lsg. in der Wärme Sulfite in An- oder Abwesenheit von Phenol einwirken. Die erhaltenen Farbstoffe färben Wolle aus saurem Bade. — Man erhitzt das K-Salz der 1-Amino-2-brom-4-anilido-8-anthrachinonsulfonsäure mit Phenol u. einer 33^o/_{ig}. Lsg. von K₂SO₃ im Autoklaven auf 130^o, nach dem Entfernen des Phenols durch Extrahieren mit Bzl. u. Reinigen durch Umkrystallisieren erhält man einen Farbstoff, der Wolle in sehr reinen, durch künstliches Licht nicht veränderlichen blauen Tönen färbt. Wegen seiner leichten Löslichkeit eignet er sich auch zum Bedrucken von Wolle u. Seide. Aus 1-Amino-2-brom-4-toluido-5-anthrachinonsulfonsäure erhält man einen Wolle grünblau färbenden Farbstoff. Einen sehr echten grünblau färbenden Farbstoff erhält man aus 1-Amino-2-brom-4-*p*-aminoacetanilid-5-anthrachinonsulfonsäure. Einen grünstichiger färbenden Farbstoff erhält man aus 1-Amino-2-brom-4-anilido-5-anthrachinonsulfonsäure. Der in gleicher Weise aus 1-Amino-2-brom-4-(3-sulfo-4-amino-1-methylbenzol)-5-anthrachinonsulfonsäure hergestellte Farbstoff färbt Wolle rötlichblau. (F. P. 686 738 vom 16/12. 1929, ausg. 30/7. 1930. D. Prior. 20/12. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Heinrich Neresheimer, Ludwigshafen a. Rh.), Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe, dad. gek., daß man saure Kondensationsmittel hier auf solche Acylamino-(2-benzanthronyl)-1-aminoanthrachinone einwirken läßt, welche mindestens einen aliph. Säurerest an eine Aminogruppe gebunden enthalten u. gegebenenfalls in den so erhaltenen Farbstoffen oder in den ihnen entsprechenden, nach dem in Hauptpat. beschriebenen Verf. erhältlichen Aroylaminoverbb. die Acylaminogruppen oder die Acylreste durch andere Substituenten oder durch H ersetzt. — Beim Ersatz der Acylaminogruppe durch H, z. B. in den durch Behandeln von (2-Benzanthronyl)-1-amino-4-acetyl- (oder -benzoyl)-aminoanthrachinon mit sauren Kondensationsmitteln entstehenden Farbstoffen, erhält man eine Verb. (I), die durch Oxydation zu dem bekannten 1,2,5,6-Diphthaloylacridon (II) abgebaut wird. In eine Lsg. von (2-Benzanthronyl)-1-amino-4-acetylaminoanthrachinon, erhältlich durch Kondensation von 2-Chlorbenzanthron mit 1-Amino-4-acetylaminoanthrachinon, in Trichlorbenzol trägt man AlCl₃ ein u. kocht kurze Zeit, der Farbstoff liefert auf Baumwolle grüne Färbungen, die durch Chloren trüber werden. Ähnliche Farbstoffe erhält man aus (2-Benzanthronyl)-1-amino-4-*n*-butyrylaminoanthrachinon oder dem 6-Chlorsubstitutionsprod. der Acetylverb. Mono-(2-benzanthronyl)-1,4-diaminoanthrachinon liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, Nitrobenzol u. wasserfreiem AlCl₃ einen ähnlichen Farbstoff.



Behandelt man den aus der Acetylaminoverb. oder entsprechenden Benzoylaminoverb. erhältlichen Farbstoff mit H_2SO_4 , so wird der Säurerest abgespalten, u. man erhält einen Farbstoff (III), der Baumwolle dunkelgrün färbt; der Farbstoff, der die Aminogruppe in 5-Stellung enthält, liefert grünstichiggraue, sein in 6-Stellung des Benzanthrone durch Chlor substituierter Abkömmling blautichiggraue Färbungen. Die Wasserstoffatome in der Aminogruppe können durch ein- oder mehrbas. Säuren. Säuren. Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Anthrachinonylreste usw. ersetzt werden. (D. R. P. 507 344 Kl. 22 b vom 27/10. 1928, ausg. 18/9. 1930; Zus. zu D. R. P. 504 016; C. 1930. II. 2063.) FRANZ.

Scottish Dyes Ltd., Carlisle, England, Herstellung von Oxyanthrachinonen, insbesondere Alizarin. (D. R. P. 507 210 Kl. 22 b vom 9/1. 1925, ausg. 13/9. 1930. E. Prior. 18/2. 1924. — C. 1926. II. 2949 [E. P. 246 529].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Benzanthronderivate. (Tschechosl. P. 28 260 vom 29/12. 1926, ausg. 25/4. 1929. D. Prior. 30/12. 1925. Zus. zum Tschechosl. P. 25 667. — C. 1927. II. 336 [E. P. 263 845].) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Georg Kränzlein, Frankfurt a. M.-Höchst, und Martin Corell, Frankfurt a. M.), Darstellung von Kondensationsprodukten der Benzanthronreihe, dad. gek., daß man 2-Aroyloxynaphthalin-3-carbonsäuren oder deren Derivv. u. Substitutionsprodd. mit Kondensationsmitteln behandelt. — Hierbei findet zunächst eine Umlagerung u. dann Ringschluß zu Oxybenzanthroncarbonsäuren statt. Durch Erhitzen des Benzoesäureesters der 2,3-Oxynaphthoesäure mit Natriumaluminiumchlorid auf 140—150° erhält man 4-Oxybenzanthron-3-carbonsäure, Krystalle aus Eg, F. 285°, die Wolle chromiert walk-, potting- u. lichtecht anfärbt. Die gleiche Säure erhält man auch durch Erhitzen des Benzoesäureesters des 2,3-Oxynaphthoesäureäthylesters, F. 98°, erhältlich durch Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN des 2,3-Oxynaphthoesäureäthylesters. Der Bz.-m-Chlorbenzoesäureester des 2,3-Oxynaphthoesäureäthylesters, F. 112°, gibt beim Erhitzen mit Natriumaluminiumchlorid die 4-Oxy-6-chlorbenzanthron-3-carbonsäure, F. 250—252°. (D. R. P. 508 109 Kl. 22 b vom 8/2. 1929, ausg. 24/9. 1930; Zus. zu D. R. P. 453 280; C. 1928. I. 586.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Arthur Lüttringhaus, Heinrich Neresheimer, Ludwigshafen a. Rh., und Willy Eichholz, Mannheim), Darstellung von Küpenfarbstoffen der Benzanthronreihe, dad. gek., daß man die nach dem Verf. des D. R. P. 502 042 erhältlichen Kondensationsprodd. der Einw. sauer oder alkal. reagierender hydrolysierender Mittel unterwirft u. die hierbei entstehenden Prodd. nachträglich oder gleichzeitig oxydiert. — Das aus Bz.-1-Benzanthronylacetylonsulfid durch Behandeln mit KOH in Ggw. von Pyridin nach Beispiel 1 des D. R. P. 502 042 erhältliche Kondensationsprod. erhitzt man im Autoklaven 10 Stdn. mit 10%ig. wss. Sodalsg. auf 150—155°. Man erhält einen Küpenfarbstoff, der mit dem im D. R. P. 483 154 beschriebenen aus Bz.-1-Benzanthronylthioglykolsäure erhältlichen Küpenfarbstoff übereinstimmt. Den gleichen Farbstoff erhält man beim Erhitzen mit HCl, Natriumsuperoxyd, H_2SO_4 usw. (D. R. P. 507 339 Kl. 22 b vom 13/3. 1928, ausg. 15/9. 1930.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von grauen bis schwarzen Küpenfarbstoffen. Man behandelt die Nitroverb. von Dibenzanthron oder

Isodibenzanthron in Ggw. von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln mit einer zur völligen Red. ungenügenden Menge Reduktionsmitteln u. kondensiert die durch die unvollkommene Red. erhaltene Mischung durch Erhitzen in Lösungs- oder Verdünnungsmitteln unter Zusatz von Katalysatoren oder säurebindenden Mitteln. Man erhitzt *Nitrodibenzanthron* in Nitrobenzol mit Hydrazinhydrat bis zum Aufhören der NH₃-Entwicklung, gibt CuO u. K₂CO₃ zu u. kocht bis zur Vollendung der Farbstoffentwicklung, der erhaltene Küpenfarbstoff färbt Baumwolle grau bis schwarz. Reduziert man mehr als die Hälfte der Nitroverb. zu Aminoverbb., so kann man die Wasserstoffatome in der Aminogruppe durch Substituenten, wie 1,5-Dichloranthrachinon ersetzen. (F. P. 86 782 vom 13/11. 1928, ausg. 16/8. 1930. D. Prior. 7/11. 1927. Zus. zu F. P. 651 152. C. 1929. II. 497.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Küpenfarbstoffen.* Man behandelt 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl oder 2,2'-Dimethyl-ms-benzdianthron oder 2,2'-Dimethyl-ms-naphthodanthrone, in denen die Wasserstoffatome der Methylgruppen ganz oder teilweise durch Halogen, einfach oder doppelt gebundenen Sauerstoff oder Schwefel usw. substituiert sind, mit Reduktions- oder Kondensationsmitteln; falls die erhaltenen Prodd. Hydroxylgruppen enthalten, kann man sie veräthern. Man kann hiernach aus ω,ω' -Tetrabrom-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl einerseits 2,2'-Äthyl-1,1'-dianthrachinonyl, *Allo-ms-naphthodanthron*, *ms-Anthradianthron*, andererseits *Bz-Oxyppyranthron*, *Bz,Bz'-Dioxyppyranthron* oder *Pyranthron* erhalten. Durch Red. von ω,ω' -Tetrabrom-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl, erhältlich durch Einw. von Br auf 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl mit Hydro-sulfid u. NaOH erhält man 2,2'-Äthyl-1,1'-dianthrachinonyl, gelbe Nadeln, F. 345° (Zers.), das Baumwolle gelborange färbt. Behandelt man ω,ω' -Tetrabrom-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl in H₂SO₄ mit Cu-Pulver, so erhält man *Allo-ms-naphthodanthron*, l. in hochsd. organ. Lösungsm., rotorange prismat. Nadeln, F. 350°, das Baumwolle aus der Küpe wasch- u. chlorecht orange färbt. 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dialdehyd gibt in H₂SO₄ mit Cu-Bronze *Dioxyppyranthron*, Kristalle aus Nitrobenzol, das Baumwolle blau färbt, durch Säuren gehen die Färbungen nach rot; durch Alkylieren erhält man hieraus einen orange färbenden Küpenfarbstoff. Man behandelt ω,ω' -Tetrabrom-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl mit Cu in H₂SO₄ bei 40—45°, hierauf erwärmt man auf 70—75°; als Hauptprod. erhält man *Dioxyppyranthron*, nebenher entsteht *Allo-ms-naphthodanthron*, *ms-Anthradianthron* u. *Monooxyppyranthron*, das alkyliert werden kann. *Tetrabrom-2,2'-dimethyl-ms-benzdianthron*, in dem das Br auch teilweise im Kern enthalten sein kann, erhältlich durch Bromieren von 2,2'-Dimethyl-ms-benzdianthron in Nitrobenzol bei 160—170°, wird in Pyridin zum Sieden erwärmt, es entsteht *Brom-allo-ms-naphthodanthron*, kupferrote Nadeln, das Baumwolle aus der Küpe rotorange färbt. Man vermahlt in einer Kugelmühle *Bz,Bz'-Dioxyppyranthron* mit Nitrobenzol u. K₂CO₃, verd. mit Nitrobenzol, erwärmt zum Sieden u. setzt den Methyl-ester der p-Toluolsulfonsäure zu. Das erhaltene *Bz,Bz'-Dimethoxyppyranthron* färbt Baumwolle aus der Küpe goldorange. Das in gleicher Weise erhaltene *Bz,Bz'-Diäthoxyppyranthron* färbt ähnlich. Auch der *Dibenzyläther* des *Bz,Bz'-Dioxyppyranthrons* hat ähnliche Eigg. Das aus *Bz,Bz'-Dioxyppyranthron* u. Benzoylchlorid erhältliche *Dibenzoyl-Bz,Bz'-dioxyppyranthron*, orangefarbene Nadeln, färbt Baumwolle goldorange. Ähnliche Farbstoffe erhält man aus p-Chlorbenzoylchlorid oder m-Methoxybenzoylchlorid. Durch Red. von *Bz,Bz'-Dioxyppyranthron* mit Alkali u. Hydrosulfid bei 90—100° erhält man *Bz-Monooxyppyranthron*, das durch Methylieren mit p-Toluolsulfonsäuremethylester in Trichlorbenzol *Bz-Monomethoxyppyranthron* liefert, es färbt Baumwolle aus der Küpe rotbraun. Ähnliche Farbstoffe erhält man mit dem Chloräthyl- oder Glykolmonomethylätherester der p-Toluolsulfonsäure. 4,4'-Dichlor- ω,ω' -tetrabrom-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl, erhältlich durch Bromieren vom 4,4'-Dichlor-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl in Nitrobenzol, liefert in H₂SO₄ mit Cu 4,4'-Dichlor-allo-ms-naphthodanthron, das Baumwolle aus der Küpe orange färbt. ω,ω' -Tetrachlor-2,2'-dimethyl-ms-naphthodanthron, darstellbar durch Chlorieren von 2,2'-Dimethyl-ms-naphthodanthron in sd. Trichlorbenzol, trägt man in ein auf 180° erhitztes Gemisch von KOH u. A. ein; der durch Ausblasen aus der verd. Schmelze erhaltene Farbstoff, *ms-Anthradianthron*, färbt Baumwolle gelb. (F. P. 686 188 vom 6/12. 1929, ausg. 23/7. 1930. D. Prior. 15/12. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Richard Herz**, Frankfurt a. M., und **Werner Zerweck**, Frankfurt a. M.-Fechenheim), *Darstellung von*

Oxy- bzw. Alkoxyderivaten des Anthanthrons. (D. R. P. 507 338 Kl. 22 b vom 14/10. 1926, ausg. 15/9. 1930. — C. 1929. I. 447 [E. P. 297 234].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Werner Zerweck**, Frankfurt a. M.-Fechenheim), *Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthanthronreihe.* (D. R. P. 507 343 Kl. 22 b vom 10/5. 1928, ausg. 15/9. 1930. Zus. zu D. R. P. 485 961; C. 1920. I. 749. — C. 1929. II. 2512 [E. P. 311 347].) FRANZ.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Richard Herz**, Frankfurt a. M., und **Werner Zerweck**, Frankfurt a. M.-Fechenheim), *Herstellung von orangen Küpenfarbstoffen*, dad. gek., daß man die Halogenierung des Anthanthrons in wss. Suspension in Ggw. oder Abwesenheit eines Katalysators, vorteilhaft unter Neutralisation der gebildeten Halogenwasserstoffsäure, durchführt. — Man erwärmt eine 10%/ig. wss. Paste mit Br langsam auf 60—65° u. wäscht mit Bisulfitlsg. Durch Überführen in das schwerlösliche Sulfat oder durch Umkristallisieren aus hochsd. Lösungsm., wie Nitrobenzol, kann der Farbstoff rein erhalten werden. In ähnlicher Weise erhält man das Chlorderiv. (D. R. P. 507 558 Kl. 22b vom 11/12. 1928, ausg. 18/9. 1930; Zus. zu D. R. P. 458 598; C. 1928. I. 3001.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Küpenfarbstoffen der Pyranthronreihe.* Man behandelt Alkyl- oder Aryläther des Pyranthrons mit Halogen oder halogenabspaltenden Mitteln, vorteilhaft in Ggw. von Lösungsm. u. Halogenierungskatalysatoren. Beim Behandeln von *Monoäthoxypyranthron* in Chlorsulfonsäure mit Br unter Zusatz von Jod erhält man einen Baumwolle sehr echt blaurot färbenden Küpenfarbstoff. Leitet man in eine Lsg. von *Monomethoxypyranthron* in Chlorsulfonsäure oder H₂SO₄, Cl ein, so erhält man einen Baumwolle braun färbenden Küpenfarbstoff. *Bz.-Bz'-Dimethoxypyranthron*, erhältlich aus *ω,ω'-Tetrabrom-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl* durch Erwärmen in saurer Lsg. mit Cu-Bronze u. Methylieren des *Bz.-Bz'-Dioxypyranthrons*, gibt in Chlorsulfonsäure mit Br nach Zusatz von Schwefel ein *Dibrom-Bz.-Bz'-dimethoxypyranthron*, orange Nadeln aus organischen Lösungsm., das Baumwolle aus der Küpe orange färbt. Eine Suspension von *Monomethoxypyranthron* in Nitrobenzol erwärmt man nach Zusatz von Jod mit Sulfurylchlorid auf 60°; das erhaltene *Methoxychlorpyranthron* färbt Baumwolle aus der Küpe braun. *Mono-ω-chloräthoxypyranthron*, erhältlich aus *Monooxypyranthron* u. dem *ω-Chloräthylester* der *p-Toluolsulfonsäure*, bromiert man in Chlorsulfonsäure; das erhaltene *ω-Chloräthoxymonobrompyranthron* färbt Baumwolle aus der Küpe blaurot. Der *Di-guajacoläther* des *Pyranthrons*, erhältlich durch Erwärmen von Guajacol u. KOH mit *Dibrompyranthron*, liefert beim Behandeln mit Br in Nitrobenzol unter Zusatz von Jod u. Fe-Pulver einen Baumwolle rötlich braun färbenden Küpenfarbstoff. *Diphenoxypyranthron*, erhältlich durch Erwärmen von *Dibrompyranthron* mit Phenol unter Zusatz von Soda, liefert mit Br einen ähnlich färbenden Küpenfarbstoff. (E. P. 329 857 vom 17/12. 1928, ausg. 12/6. 1930.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walter Albrecht**, Ludwigshafen a. Rh., und **Fritz Helwert**, Mannheim, *Darstellung von Küpenfarbstoffen der Pyranthronreihe.* (D. R. P. 508 108 Kl. 22 b vom 19/9. 1928, ausg. 24/9. 1930. — C. 1930. II. 144 [E. P. 320 268].) FRANZ.

Scottish Dyes Ltd., **Ronald Sidney Barnes** und **John Thomas**, Grangemouth, *Herstellung von Derivaten des Flavanthrons.* Man behandelt Flavanthron mit Verb. des Schwefelsäureanhydrids u. tertiären Basen in Ggw. von Metallen u. tertiären Basen u. eines alkal. reagierenden Salzes, wie Na-Acetat. — Man vermischt fein verteiltes *3,3'-Dichlorflavanthron* mit der Verb. von Pyridin mit Schwefelsäureanhydrid, Pyridin u. entwässertem Na-Acetat, erwärmt auf 90° u. setzt dann Cu-Bronze zu, nach dem Abkühlen versetzt man mit Eis u. NaOH, filtriert u. extrahiert den Rückstand mit NaOH, man erhält das Na-Salz des roten *Schwefelsäureesters* des *3,3'-Dichlorleukoflavanthrons*. Das Na-Acetat kann auch durch das Na-Borat ersetzt werden. In ähnlicher Weise stellt man den *Schwefelsäureester* des *Leukoflavanthrons* dar. Die Verb. dienen zum Färben u. Drucken. (E. P. 329 356 vom 11/12. 1928, ausg. 12/6. 1930.) FR.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Anthrachinon-acridonfarbstoffen.* Man kondensiert *Bz.-3,5-Dichlor-4-chloranthrachinon-2,1(N)-acridon* mit Amiden der arom. Carbon- oder -sulfonsäuren u. verseift die erhaltenen Prodd. erforderlichenfalls. Das *Acridonamidkondensationsprod.* kann man in manchen Fällen vorteilhaft durch Einw. von arom. Säurechloriden auf das verseifte Prod. herstellen. Die Kondensation erfolgt vorteilhaft in Ggw. von Verdünnungsmitteln, säurebindenden Stoffen u. Katalysatoren. *Bz.-3,5-Dichlor-4-chloranthrachinon-2,1(N)-acridon*, aus

Anthrachinon-2,1(N)-acridon in Nitrobenzol durch Behandeln mit Sulfurylchlorid in Ggw. von Chlorjod, kondensiert man *p*-Toluolsulfonamid u. verseift das erhaltene Prod. mit konz. H₂SO₄ bei 80°. In ähnlicher Weise verfährt man bei der Kondensation mit *Benzamid*. Die verseiften Prodd. können mit *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurechlorid* kondensiert werden. Die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe violett bis blau. (E. P. 334 240 vom 30/5. 1929, ausg. 25/9. 1930.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Küpenfarbstoffe der Perylenchinreihe*. (Schwz. P. 139 189 vom 5/3. 1928, ausg. 16/6. 1930. D. Prior. 26/3. 1927. — C. 1928. II. 603 [E. P. 287 845].)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Dibenzpyrenchinonfarbstoffen*. In *Mononitro-3,4,8,9-dibenzpyren-5,10-chinon* ersetzt man die Nitrogruppe entweder unmittelbar durch Halogen in An- oder Abwesenheit von organ. Verdünnungsmitteln oder durch Red. der Nitrogruppe zur Aminogruppe u. Ersatz der letzteren durch einwertige Radikale, wie CN, CNS, SH oder OH über die Diazoverb. *Mononitrodibenzpyrenchinon*, erhältlich durch Behandeln von 3,4,8,9-Dibenzpyren-5,10-chinon mit einem Gemisch von Nitrobenzol mit starker HNO₃ kocht man so lange mit Benzoylchlorid, bis kein Ausgangsstoff mehr nachweisbar ist; das gebildete *Monochlor-3,4,8,9-dibenzpyren-5,10-chinon*, gelbe Nadeln, färbt Baumwolle aus der Küpe gelb. Bei Anwendung von Benzoylbromid entsteht die entsprechende *Bromverb.* Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Mononitro-3,4,8,9-dibenzpyren-5,10-chinon in Trichlorbenzol erhält man *Dichlor-3,4,8,9-dibenzpyren-5,10-chinon*, goldgelbe Krystalle, das Baumwolle aus der Küpe gelb färbt. Das durch Red. des Mononitro-3,4,8,9-dibenzpyren-5,10-chinons erhältliche *Monoamino-3,4,8,9-dibenzpyren-5,10-chinon* wird in H₂SO₄ mit einer Lsg. von N₂O₃ in H₂SO₄ diazotiert u. die Diazoverb. mit KJ in das *Monojod-3,4,8,9-dibenzpyren-5,10-chinon* übergeführt, es bildet braungelbe Nadeln, l. in hochsd. Fl. u. färbt Baumwolle aus der Küpe gelb. In ähnlicher Weise kann man die Monochlor- oder Monobromdibenzpyrenchinone herstellen. Beim Erhitzen der Diazoverb. des Monoamino-3,4,8,9-dibenzpyren-5,10-chinons auf 100—110° entsteht *Monooxy-3,4,8,9-dibenzpyren-5,10-chinon*, das nur geringe Verwandtschaft zur pflanzlichen Faser besitzt; durch Methylieren mit *p*-Toluolsulfonsäuremethylester erhält man das *Methoxyderiv.*, das Baumwolle aus der Küpe lebhaft orange färbt. Beim Umsetzen der Diazoverb. des Monoaminodibenzpyrenchinons mit K-Thiocyanat erhält man das *Thiocyan-3,4,8,9-dibenzpyren-5,10-chinon*, das Baumwolle aus der Küpe rötlichgelb färbt. Das in ähnlicher Weise erhaltene *Cyan-3,4,8,9-dibenzpyren-5,10-chinon* färbt Baumwolle goldgelb. (E. P. 324 964 vom 8/10. 1928, ausg. 6/3. 1930.)

FRANZ.

Felice Bensa, Genua, Italien, *Darstellung von Küpenfarbstoffen der Perylenreihe*, dad. gek., 1. daß man Perylen-3,9-dicarbonsäurechlorid mit Aminoperylenchinon oder Aminoanthrachinonen oder deren Derivv. in Nitrobenzol erwärmt. — 2. daß als Aminoderiv. Diaminoperylenchinon verwendet wird. — 3. daß als Aminoderiv. β -Aminoanthrachinon oder 1-Chlor-2-aminoanthrachinon, 1-Chlor-4-aminoanthrachinon oder 1-Aminoanthrachinon oder 1,5-Diaminoanthrachinon verwendet wird. — Die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe hellgelb bis sattbraun. *2-Aminoanthrachinon* liefert beim Erwärmen mit *Perylen-3,9-dicarbonsäurechlorid* in Nitroblz. auf 180° einen Farbstoff, braungelbe flache Nadelchen, wl. in Nitrobenzol u. Anilin, unl. in Toluol, Xylol, der Baumwolle aus der Küpe gelborange färbt. Verwendet man an Stelle von 2-Aminoanthrachinon *1-Aminoanthrachinon*, so erhält man einen hellbraun färbenden Farbstoff. *1,5-Diaminoanthrachinon* liefert einen goldbraun färbenden Küpenfarbstoff. Durch Kondensation von *1-Chlor-4-aminoanthrachinon* mit *Perylen-3,9-dicarbonsäurechlorid* in Nitrobenzol entsteht ein Küpenfarbstoff, gelbbraunes Pulver, wl. in Nitrobenzol, Anilin, kaum l. in Bzl., Xylol, der Baumwolle goldorange färbt. *1-Chlor-2-aminoanthrachinon* liefert mit *Perylen-3,9-dicarbonsäurechlorid* einen Baumwolle hellgelb färbenden Küpenfarbstoff. Beim Erhitzen von *Diaminoperylenchinon* mit *Perylen-3,9-dicarbonsäurechlorid* in Nitrobenzol entsteht ein Küpenfarbstoff, wl. in Nitrobenzol, Anilin, der Baumwolle tiefbraun färbt. (D. R. P. 505 522 Kl. 22 c vom 23/4. 1929, ausg. 20/8. 1930. Oe. Prior. 9/1. 1929.)

FRANZ.

Felice Bensa, Genua, Italien, *Darstellung eines grünen Küpenfarbstoffes aus 1,12-Perylenchinon*. (D. R. P. 508 404 Kl. 22 b vom 17/12. 1927, ausg. 26/9. 1930. D. Prior. 19/11. 1927. — C. 1929. I. 1749 [E. P. 300 922].)

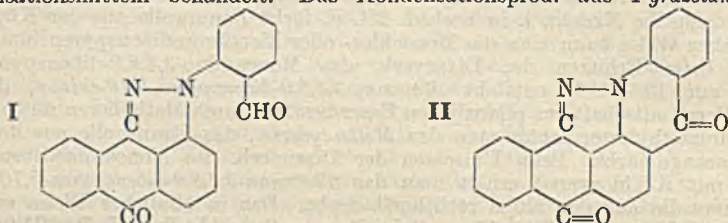
FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Paul Nawiasky, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazinfarbstoffen*,

dad. gek., daß man die *Sulfonsäure* des *N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazins* in schwefelsaurer Lsg. mit Braunstein oder ähnlich wirkenden Oxydationsmitteln behandelt. — Die hiermit hergestellten Färbungen schlagen beim Chloren nicht mehr nach gelbgrün um. Die Behandlung mit Oxydationsmitteln kann man mit der Herst. der als Ausgangsstoff dienenden Sulfonsäure zu einer Operation verbinden. In eine Lsg. von entwässerter Borsäure in Schwefelsäuremonohydrat trägt man bei 30—40° *N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin* ein u. erwärmt so lange auf 120°, bis eine Probe in 20—25%ig. Pyridinlsg. l. ist, nach dem Abkühlen auf 30° gibt man etwas W. u. dann eine Aufschlammung von Braunstein in H_2SO_4 zu u. erwärmt so lange auf 55—60°, bis eine Probe eine weitere Verbesserung der Chlorechtheit nicht mehr erkennen läßt. Der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe grünstichigblau u. zeigt beim Chloren nur noch einen geringen Umschlag nach Blaugrün. (D. R. P. 507 345 Kl. 22 b vom 7/2. 1929, ausg. 15/9. 1930; Zus. zu D. R. P. 498 292; C. 1930. II. 993.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von blauen Küpenfarbstoffen der *N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazinreihe*. Man behandelt *N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin* in schwefelsaurer Lsg. mit Sulfurylchlorid u. reinigt die erhaltenen Farbstoffe erforderlichenfalls. Man erhält *Mono- oder Dichlorsubstitutionsprodd.* Die Reinigung erfolgt durch Behandeln mit Braunstein. Falls bei der Behandlung das Azinderiv. entsteht, reduziert man es in der schwefelsauren Lsg. mit Phenol. (F. P. 682 141 vom 21/9. 1929, ausg. 23/5. 1930. D. Prior. 1/8. 1929.) FRANZ.

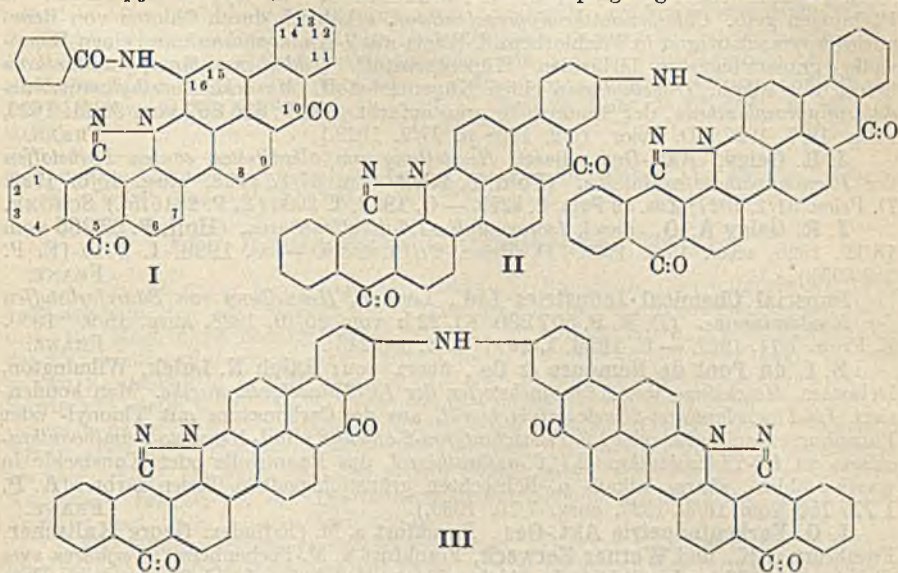
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Küpenfarbstoffen der *Pyrazolanthronreihe*. Die durch Kondensation von Pyrazolanthron, 1,5-Dipyrazolanthron oder ihren Kernsubstitutionsprodd. mit arom. o-Halogenaldehyden der Benzol-, Naphthalin- u. Anthrachinonreihe erhältlichen Verb. werden mit alkal. Kondensationsmitteln behandelt. Das Kondensationsprod. aus *Pyrazolanthron* u.



o-Chlorbenzaldehyd (I), gelbe Kristalle aus Nitrobenzol, liefert beim Erwärmen mit KOH u. A. einen Farbstoff (II), braungelbe Nadeln aus Mono- oder Trichlorbenzol, der Baumwolle aus der Küpe orangefelb färbt. Das Kondensationsprod. aus 1,5-Dipyrazolanthron u. 2 Moll. *o*-Chlorbenzaldehyd gibt beim Erhitzen mit KOH u. A. einen schwer verküppbaren Farbstoff, der Baumwolle grünoliv färbt. Aus 2 Moll. *Pyrazolanthron* u. 1 Mol. 2,5-Dichlorterephthalaldehyd, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, erhält man eine Verb., die beim Erwärmen mit KOH u. A. einen Baumwolle braungelb färbenden *Küpenfarbstoff* liefert. (F. P. 686 341 vom 9/12. 1929, ausg. 24/7. 1930, 17/12. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Küpenfarbstoffen der *Benzanthronpyrazolanthronreihe*. Man setzt stickstoffhaltige Verb. mit einem am N sitzenden ersetzbaren Wasserstoffatom mit negativ substituierten Benzanthronpyrazolanthronen um, zweckmäßig in Ggw. von Lsgs.- oder Verdünnungsmitteln, von säurebindenden Mitteln u. Katalysatoren. Zu den gleichen Verb. kann man gelangen, wenn man Aminobenzanthronpyrazolanthronen mit Verb. umsetzt, die den am Stickstoff sitzenden Wasserstoff zu ersetzen vermögen, wie Säureanhydride, -chloride, negativ substituierte Verb., Aldehyde, Chinone usw. Die erhaltenen Kondensationsprodd. sind teils Küpenfarbstoffe, teils dienen sie zur Herst. von Farbstoffen. Beim Erhitzen von *Aminobenzanthronpyrazolanthron* in Nitrobenzol mit Essigsäureanhydrid erhält man *Acetaminobenzanthronpyrazolanthron*, kleine blaue Kristalle aus Nitrobenzol, das Baumwolle aus der Küpe grünstichig blau färbt. Beim Erwärmen von *Aminobenzanthronpyrazolanthron* mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol erhält man *Benzoylaminobenzanthronpyrazolanthron* (I), das Baumwolle aus der Küpe grünstichigblau färbt. Beim Erhitzen von *Aminobenzanthronpyrazolanthron* mit *Cyanurchlorid* entsteht ein bläulichgrün färbender *Küpenfarbstoff*. Beim Erwärmen von *Aminobenzanthronpyrazolanthron* in Nitrobenzol mit Trinatriumphosphat u. Di-

methylsulfat entsteht ein *Mono-* oder *Dimethylaminobenzanthronpyrazolanthron*, das Baumwolle aus der Küpe grün färbt, die Färbungen werden beim Chloren ein wenig gelboliv. Beim Kochen von Aminobenzanthronpyrazolanthron mit Benzylehlorid in Nitrobenzol entsteht ein Baumwolle graugrün färbendes *Benzylaminobenzanthronpyrazolanthron*. Beim Kochen von Aminobenzanthronpyrazolanthron mit 1-Chloranthrachinon, Na-Acetat, Cu-Acetat in Nitrobenzol entsteht ein *Anthrachinonylamino-benzanthronpyrazolanthron*, das Baumwolle aus der Küpe graugrün färbt. Einen ähn-



lichen Farbstoff erhält man aus *Aminobenzanthronpyrazolanthron* u. *1,5-Dichloranthrachinon*. Beim Kondensieren von äquimolekularen Mengen von Pyrazolanthron mit Dibrombenzanthron F. 256^o, erhält man *Monobrom-Bz.-1-benzanthronyl-py-1-pyrazolanthron*, F. 367^o, beim Verschmelzen dieser Prodd. mit KOH entsteht ein *Monobrombenzanthronpyrazolanthron*, das beim Kondensieren mit *Aminobenzanthronpyrazolanthron*, Na-Acetat, CuCO₃ in Nitrobenzol einen Baumwolle blautichiggrün färbenden *Küpenfarbstoff* (II) liefert. Durch Kondensation eines *Aminobenzanthronpyrazolanthron*, darstellbar durch Kondensation von Pyrazolanthron mit nitriertem Brombenzanthron, Red. u. darauffolgendes Verschm. mit KOH, mit *Brombenzanthronpyrazolanthron* erhält man einen graublau färbenden *Küpenfarbstoff* (III). Beim Kochen von *Aminobenzanthronpyrazolanthron* mit *Dichlorbenzanthronpyrazolanthron*, erhältlich durch Chlorieren von Benzanthronpyrazolanthron mit Sulfurylchlorid, Na-Acetat, CuCO₃ in Nitrobenzol erhält man einen graublau färbenden *Küpenfarbstoff*. Kondensiert man 2 Moll. der *Aminoverb.* mit 1 Mol. der *Dichlorverb.*, so erhält man ebenfalls einen blaugrün färbenden *Küpenfarbstoff*. *Aminobenzanthronpyrazolanthron* liefert beim Kochen mit *Hexachlorbenzanthronpyrazolanthron*, erhältlich aus Benzanthronpyrazolanthron durch Behandeln mit Cl in Chlorsulfonsäure in Ggw. von Jod, mit Na-Acetat, CuCO₃ in Nitrobenzol einen Baumwolle blaugrau färbenden *Küpenfarbstoff*. Das Kondensationsprod. aus *Aminobenzanthronpyrazolanthron* u. *Monochlorbenzanthronpyrazolanthron*, erhältlich durch Chloren von Benzanthronpyrazolanthron in Nitrobenzol färbt Baumwolle aus der Küpe grau. Bei der Einw. von *Aminobenzanthronpyrazolanthron* auf *1-Aminoanthrachinon-2-aldehyd* in Nitrobenzol entsteht ein *Azomethin*, braunes kristall. Pulver, das in der Küpe nicht beständig ist. Der *Küpenfarbstoff* aus *Aminobenzanthronpyrazolanthron* u. *1,4-Naphthochinon* färbt Baumwolle graustichiggrün. *Monobrombenzanthronpyrazolanthron*, erhältlich aus Dibrombenzanthron, F. 256^o, u. Pyrazolanthron gibt beim Erhitzen mit *1-Aminoanthrachinon* einen blautichiggrau färbenden *Küpenfarbstoff*; verwendet man anstatt des 1-Amino- das *2-Aminoanthrachinon*, so erhält man einen Baumwolle blau färbenden *Küpenfarbstoff*. Bei der Kondensation des durch Bromieren von Benzanthronpyrazolanthron darstell-

baren *Monobrombenzanthronpyrazolanthrons* entsteht ein Baumwolle blautichiggrau färbender Küpenfarbstoff. *Dichlorbenzanthronpyrazolanthron*, darstellbar durch Chlorieren von Benzanthronpyrazolanthron in Nitrobenzol mit Sulfurylchlorid, liefert mit 1-Aminoanthrachinon einen rötlichblaugrau färbenden Küpenfarbstoff. Bei der Kondensation von *Mononitrobenzanthronpyrazolanthron*, erhältlich durch Nitrieren von *Benzanthronpyrazolanthron*, mit 1-Aminoanthrachinon entsteht ein Baumwolle gelbstichiggrün färbender Farbstoff, durch Nachbehandeln mit Hypochlorit werden die Färbungen gelb. *Chlorbenzanthronpyrazolanthron*, erhältlich durch Chlorieren von Benzanthronpyrazolanthron in Trichlorbenzol, liefert mit 1-Aminoanthrachinon einen Baumwolle graustichiggrün färbenden Küpenfarbstoff. *Chlorbenzanthronpyrazolanthron* liefert mit alkoh. *Dimethylamin* einen Küpenfarbstoff, *Monochlordimethylaminobenzanthronpyrazolanthron*, der Baumwolle grau anfärbt. (F. P. 685 867 vom 30/11. 1929, ausg. 18/7. 1920. D. Prior. 1/12. 1928 u. 27/2. 1929.) FRANZ.

J. R. Geigy, Akt.-Ges., Basel, *Herstellung von alkalifesten sauren Farbstoffen der Phenonaphthosafrauinreihe*. (Poln. P. 9382 vom 27/1. 1928, ausg. 15/6. 1929. D. Prior. 31/1. 1927; Zus. zu Poln. P. 8265. — C. 1928. I. 3000 [E. P. 284615].) SCHÖNF.

J. R. Geigy A.-G., Basel, *Isorosindulin-1,6-disulfonsäuren*. (Holl. P. 22 365 vom 13/12. 1926, ausg. 15/8. 1930. D. Prior. 27/12. 1926. — C. 1928. I. 2010 [E. P. 282 803].) FRANZ.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Herstellung von Säurefarbstoffen der Rhodaminreihe*. (D. R. P. 507 236 Kl. 22 b vom 25/10. 1928, ausg. 15/9. 1930. E. Prior. 7/11. 1927. — C. 1929. I. 2928 [E. P. 303 243].) FRANZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Ralph N. Lulek**, Wilmington, Delaware, *Herstellung von Küpenfarbstoffen der 1,9-Thiazolanthronreihe*. Man kondensiert 1,9-Thiazolanthron-2-carbonsäurechlorid, aus der Carbonsäure mit Thionyl- oder Phosphorpentachlorid, oder 1,9-Thiazolanthron-2-aldehyd mit 1-Mercapto-2-aminoanthrachinon zu 1,9-Thiazolanthron-2,1',2'-anthrathiazol, das Baumwolle oder Kunstseide in wasch-, chlor-, säure-, alkali- u. lichtechten grünstichiggelben Tönen färbt. (A. P. 1 777 756 vom 18/3. 1927, ausg. 7/10. 1930.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kalischer**, Frankfurt a. M., und **Werner Zerweck**, Frankfurt a. M.-Fechenheim), *Verfahren zum Reinigen von Thiazolprodukten der Anthrachinonreihe*, dad. gek., daß man die in dem D. R. P. 379 615 sowie dessen Zusätzen 382 923 u. 453 086 durch Verschmelzen von 2-Methylantrachinon mit Diamin u. Schwefel bzw. die nach dem Verf. des D. R. P. 376 815 nebst Zusatz 386 055 herstellbaren gleichen Farbstoffe aus ihrer Lsg. in konz. H₂SO₄ durch Zusatz von W. oder niedrig prozentiger H₂SO₄ fraktioniert ausfällt bzw. die Farbstoffe mit wasserhaltiger H₂SO₄ vermahlt u. den ausgefällten bzw. ungelösten Anteil von der den unreineren Farbstoff enthaltenden Lsg. trennt. — Die gereinigten Farbstoffe besitzen einen reineren Farbton u. eine größere Farbstärke. — Der durch Erhitzen von 2-Methylantrachinon mit Benzidin u. Schwefel nach D. R. P. 379 615 erhaltliche Farbstoff wird in Monohydrat gel. u. zu dieser Lsg. W. zulaufen gelassen. Der abgeschiedene Farbstoff wird mit 85%ig. H₂SO₄ gewaschen, mit W. nachgewaschen u. getrocknet; er färbt Baumwolle sehr kräftig rotstichiggelb. (D. R. P. 507 346 Kl. 22 b vom 23/2. 1929, ausg. 15/9. 1930.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Albrecht Schmidt**, **Karl Thiess** und **Ernst Bryk**), *Herstellung schwefelhaltiger Küpenfarbstoffe*. Halogenarylimochinone, die man durch Kondensation von Halogenchinonen mit Arylaminen erhält, werden mit Schwefelalkalien, Sulfhydraten der Alkalien, Xanthogenaten oder anderen gleichwertigen S-haltigen Verbb. in Ggw. oder Abwesenheit von S sowie von Lösungs- u. Verdünnungsmitteln behandelt. (Russ. P. 7787 vom 4/3. 1927, ausg. 31/1. 1929. D. Prior. 9/3. 1913.) RICHTER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Walter A. Manss**, Wilmington, Delaware, *Herstellung von blauen Schwefelfarbstoffen aus Indophenolen*. Man kondensiert *Diphenylamin* bei Temp. unter 0° in schwefelsaurer Lsg. mit *p-Nitrosophenol*; beim Erhitzen mit Schwefelnatrium u. Schwefel in A. erhält man einen blauen Schwefelfarbstoff, der wegen seiner Leichtlöslichkeit in Schwefelnatrium zur Apparatefärberei geeignet ist. (A. P. 1 777 757 vom 27/10. 1925, ausg. 7/10. 1930.) FRANZ.

Durand & Huguenin Akt.-Ges., Basel, Schweiz, **Marcel Bader** und **Charles Sunder**, Mülhausen, *Darstellung eines Derivates von 2,1,1',2'-Naphththioindigo*. Man führt die Leukoverb. von 2,1,1',2'-Naphththioindigo mit Schwefelsäureanhydrid oder solches als Veresterungsmittel abgebenden Stoffen in den sauren Ester der H₂SO₄

über, zweckmäßig in Ggw. von tertiären Basen, wie Dimethylanilin. Das Prod., das beim Behandeln mit Oxydationsmitteln in Ggw. von Säuren in den Farbstoff übergeführt wird, soll in der Färberei u. Druckerei verwendet werden. (Schwz. P. 140 015 vom 20/12. 1928, ausg. 1/8. 1930. Zus. zu Schwz. P. 102 540. C. 1925. I. 3045.) FRANZ.

Durand & Huguenin Akt.-Ges., Basel, Schweiz, **Marcel Bader und Charles Sunder**, Mühlhausen, *Darstellung eines Derivates von 8-Chlor-1,2,2',1'-naphththioindigo*. Die Leukoverb. des 8-Chlor-1,2,2',1'-naphththioindigo führt man mit Schwefelsäureanhydrid oder solches als Veresterungsmittel abgebenden Stoffen in den sauren Ester der H₂SO₄ über, zweckmäßig in Ggw. von tertiären Basen, wie Dimethylanilin. Das Prod., das beim Behandeln mit Oxydationsmitteln in Ggw. von Säuren in den Farbstoff übergeführt wird, soll in der Färberei u. Druckerei verwendet werden. (Schwz. P. 140 016 vom 20/12. 1928, ausg. 1/8. 1930. Zus. zu Schwz. P. 102 540. C. 1925. I. 3045.) FRANZ.

C. A. Curtis, *Artificial organic pigments and their applications* tr. by Ernest Fyleman. New York: Pitman 1930. (290 S.) 8°. \$ 6.—

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

—, *Krystallisierter Kautschuk*. Das Bureau of Standards hat unlängst ein Verf. ausgearbeitet, das eine wiederholte Krystallisation des Reinkautschuks ermöglicht u. so die Möglichkeit nahelegt, einen Einblick in den Aufbau u. die Molekulargröße des Kautschuks zu gewinnen. Der mittels dieser Methode — eine verd. Lsg. von sehr reinem Kautschuk in Ä. läßt man auf ca. —80° abkühlen — erhaltene krystallisierte Kautschuk stellt u. Mk. kleine transparente Tellerchen dar, die beim Umkrystallisieren in immer größer werdende büschelförmige Agglomerate übergehen. Es gelang ferner, gereinigten Kautschuk ohne Zers. zu dest., indem man ihn im Hochvakuum bis 100° erhitzt, ein Verf., das aber keinen großen prakt. Wert für die Reinigung von Kautschuk besitzt, da die Destillationsgeschwindigkeit relativ klein ist. (Journ. Franklin Inst. 210. 509—10. Okt. 1930.) FROMANDI.

J. Grantham, *Düngungsversuche mit Hevea*. III. (vgl. C. 1928. I. 591.) Bericht über weitere Düngungsergebnisse mit (NH₄)₂SO₄ u. NaNO₃ in den Jahren 1927—1930. Zusammenstellung der Zahlenwerte in einer Übersichtstafel. (Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indie 14. 345—50. [351—56]. Sept. 1930.) GROSZFELD.

Joseph Rossman, *Die Verwendung von Latex*. An Hand der amerikan. Patente wird eine übersichtliche Darst. der Anwendung von Latex gegeben. In dem vorliegenden Aufsatz sind besprochen: Schwammgummi, wasserdichte u. gewebefreie Waren, plast. Massen aus Casein u. Latex, Latex als Schutzanstrich u. Auskleidung von Röhren, seine Anwendungen in der Papierfabrikation, als Bestandteil von Zündmitteln, zum Schmieren, zur Herst. von getauchten Gegenständen, für Dynamithülsen, bei der Herst. von Schläuchen u. Fußbodenbelag. (India Rubber World 81. Nr. 1. 63—66. 1929.) KROEPELIN.

Thos. W. Fazakerley, *Die Herstellung von Hartgummiwaren*. (Caoutchouc et Guttapercha 27. 15 052—53. 15/6. 1930.) FROMANDI.

Webster Norris, *Die Praxis der Herstellung von Kautschukmischungen*. *Chemikalien zum Füllen, für die Verarbeitung und zum Aufblasen*. Bigg. u. Herkunft vieler gebräuchlicher Füllmittel, Stoffe zum Einstäuben, Kerosine u. Chemikalien für die Herst. von Schwämmen u. Bällen. (India Rubber World 81. Nr. 1. 53—56. 1929.) KROEPELIN.

Albert A. Somerville und W. H. Cope, *Der Einfluß der Temperatur auf die Reißfestigkeits- und Dehnungseigenschaften von Kautschukvulkanisaten*. Vortrag. An einer üblichen SCOTT-Prüfmaschine wurden die Einspannbucken durch Rollen ersetzt, über die Prüfringe (dünner u. schmaler als bei der Schoppermaschine) eingesetzt wurden. Während der gesamten Dehnung befanden sich die Ringe in einem Wasserbad bestimmter Temp. Bei 100° verlaufen die Last-Dehnungskurven ganz anders als bei 0°. Verschiedene Rohkautschuksorten geben verschiedene Verhältnisse der Bruchlast bei 0° zu der bei 100°. Der beste Zusatz zur Erzielung eines kleinen Verhältnisses ist Gasruß. Der Einfluß verschiedener Temp. (0, 20° usw. bis 100°), Vulkanisationszeiten, Schwefelzuschläge (günstig 2—3%) u. Beschleuniger wurden verfolgt. Ferner wurden Ermüdungsverss. mit raschem Lastwechsel, Ausreckverss. mit lang anhaltender Spannung, sowie Verss. über die Klebkraft von Riemengummierungen bei 0, 25 u. 100° gemacht. — Die Prüfung bei 100° ermöglicht, eine Übervulkanisation sofort festzustellen.

— In der Erörterung zu diesem Vortrag wurden die Anforderungen an einen guten Beschleuniger dahin zusammengefaßt, daß er nicht hygroskop. u. giftig sein soll, sich leicht abwiegen u. einmischen lassen muß, u. möglichst bei 125° wirksam sein soll. (Kautschuk 4. 271—72. 1928.)
KROEPELIN.

R. Thiollet und G. Martin, *Versuch zur rationellen Klassifikation der wichtigsten Vulkanisationsbeschleuniger*. II. (Vgl. C. 1929. I. 3042.) An Hand zahlreicher Kurvenbilder u. tabellar. Übersichten werden die physikal. Faktoren — Zeit u. Temp. — festgelegt, die bei der Vulkanisation maximale meehan. Eigg. bedingen, unter Berücksichtigung der wichtigsten Beschleuniger u. ihrer Kombinationen. Die Aktivität eines Beschleunigers ist als eine Funktion folgender 3 Faktoren anzusprechen: 1. Der Neigung zur Anvulkanisation; 2. der normalen Wirkungstemp.; 3. der Vulkanisationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temp. (Caoutchouc et Guttapercha 26. 14 722 bis 14 730. 15/10. 1929.)
FROMANDI.

Rudolf Ditmar und K. H. Preusse, *Quarzlichtvulkanisation von Gummierungen in verschiedenen Farben mit verschiedenen Beschleunigern*. (Vgl. C. 1929. I. 3155 u. 1930. II. 149.) Die Verss. wurden auf die Herst. von Hochglanzgummierungen in verschiedenen Farben ausgedehnt. Die Arbeit enthält einige Vorschriften für die Vulkanisation von blauen, gelben, grünen Gummierungen, unter Anwendung von „Captax“ Vulkazit, Vulkafor u. anderen Beschleunigern. (Caoutchouc et Guttapercha 26. 14 762—63. 15/11. 1929.)
SCHÖNFELD.

R. Ditmar, *Selenrot in seinem Einfluß auf die wichtigsten Beschleuniger*. (Caoutchouc et Guttapercha 27. 15 049—50. 15/6. 1930.)
FROMANDI.

George Rice, *Das Verblässen von Farben auf Kautschukwaren*. Neben chem. u. physikal. Einflüssen spielen auch bakteriolog. Prozesse beim Verblässen von Farben auf Kautschukwaren eine große Rolle. (India Rubber World 82. Nr. 3. 63. 1930.) FROM.

J. Courbier und Th. Boussand, *Das Auskleiden mit Kautschuk in der chemischen Industrie*. Das Auskleiden von Behältern usw. mit Kautschuk bietet große Vorteile für die chem. u. in erster Linie für die säureverarbeitende Industrie. Die Widerstandsfähigkeit des Kautschukbelags gegen Säuren u. Salzlsgg. in ihrer Abhängigkeit von der maximalen Konz. u. Temp., über die eine Tabelle Auskunft gibt, u. gegen meehan. Betriebsbeanspruchungen läßt ausgedehnte Verwendungsmöglichkeiten zu. (Chim. et Ind. 23. 1099—1100. 1930.)
FROMANDI.

Featheredge Rubber Co. Inc., übert. von: **Harry M. Hood**, Chicago, Illinois, *Herstellung von Schwammkautschuk*. (Can. P. 276 836 vom 19/1. 1927, ausg. 3/1. 1928. — C. 1927. II. 2426 [E. P. 273 223].)
FRANZ.

Dunlop Rubber Co., Ltd., übert. von: **E. A. Murphy und D. F. Twiss**, England, *Herstellung von Fäden und Schläuchen aus konzentrierter Kautschukmilch*. (Aust. P. 18 541/1929 vom 21/2. 1929, ausg. 18/3. 1930. — C. 1930. II. 1294 [F. P. 681 385].) P.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **E. I. Du Pont de Nemours & Co.**, *Überzugsmasse*. (E. P. 327 981 vom 3/10. 1928, ausg. 15/5. 1930. — C. 1929. I. 2929 [A. P. 1700 778].)
PANKOW.

Paul Bary, *La Régénération des caoutchoucs*. Paris: l'Édition technique 1930. (145 S.) 8°.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Josef Vasatko, *Das Prüfen der Wirksamkeit von Aktivkohle bei Verwendung des Filtrationsapparates von Linsbauer-Vasatko*. Zur Best. der Wirksamkeit einer Aktivkohle ist es vorteilhaft, eine genau bekannte Kohlenmenge auf einer bestimmten Flächeneinheit ganz gleichmäßig zu verteilen u. die Messung der Entfärbungsfähigkeit in horizontaler Kohlenschicht vorzunehmen. Vf. benutzte zu seinen Verss. den Filtrationsapparat von LINSBAUER-VASATKO (C. 1928. II. 2297) u. Aktivkohlen aus dem Jahre 1926 (Carboraffin, Supra-Norit 3 ×, Polycarbon u. Standard-Norit) bei der Entfärbung von II. Kläre sowohl im Schichten- als auch im Einmischverf. Bei den Vergleichsverss. im Schichtenverf. sank die durchschnittliche Entfärbung in der Reihenfolge: Carboraffin > Supra-Norit 3 × > Polycarbon > Standard-Norit. Bei Carboraffin tritt nur bei Verwendung einer größeren Menge nicht alkalisierten Carboraffins eine bedeutende Herabsetzung der Alkalität der Zuckerlsgg. ein. Für eine Kohle mit feinerer Struktur (Carboraffin), bei der das Verschlammen der Oberfläche durch Sus-

pensionen die Entfärbungskraft stark vermindert, ist das „Umlegen“ von günstigem Einfluß auf das weitere Entfärben u. zwar wirkt diese Maßnahme um so günstiger, je kleiner die umgelegte Kohlenmenge ist. Bei einer u. derselben durchschnittlichen Entfärbung steigt der prozentuelle Kohlenverbrauch bei Verwendung eines größeren Kohlequantums pro Flächeneinheit. — Beim Einmischverf. ergab sich dieselbe Reihenfolge der Kohlen für die durchschnittliche Entfärbungskraft wie beim Schichtenverf.; dagegen stieg die Durchflußgeschwindigkeit — bei konstantem Druck — in umgekehrter Reihenfolge. Das scheinbare Gleichgewicht zwischen Kohle u. Zuckerg. stellt sich beim Einmischen sehr rasch ein. In der auf dem Filtertuch sich bildenden Kohlschicht findet aber eine weitere Adsorption statt, die um so deutlicher ist, je kürzer gerührt wurde u. je kleiner die verwendete Kohlenmenge war. Bzgl. des Vergleiches beider Verf. kommt Vf. zu dem Schluß, daß bei gleichem Kohleverbrauch beide Methoden dieselben Resultate ergeben. (Ztschr. Zuckerind. tschechoslovak. Republ. 54. 515—29. 1930.)

TAEGENER.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Konservierung von für die Gewinnung von Kohlenhydraten bestimmten Pflanzenstoffen* durch Einw. von narkot. wirkenden Stoffen auf die Pflanzenstoffe in Breiform, wobei die narkot. Stoffe in Form einer möglichst feinen Dispersion, z. B. in CHCl_3 - oder Toluollsg., angewandt werden. (F. P. 36 743 vom 18/3. 1929, ausg. 2/8. 1930. D. Prior. 29/3. 1928. Zus. zu F. P. 628 119; C. 1928. I. 1109.)

M. F. MÜLLER.

Berthold Block, Berlin-Charlottenburg, *Saturationsverfahren unter Rückführung von Schlammsaft* in die Saturation, dad. gek., daß vorzugsweise feine Schlammteilchen in die Saturation zurückgeführt werden. Die Trennung der feinen u. groben Schlammkörperchen erfolgt in Schleudern oder in Absatzgefäßen, deren Inhalt in an sich bekannter Weise durch tangentielle Saftzuführung oder durch Rührwerke eine kreisende Bewegung erteilt wird. Mehrere Abbildungen erläutern die App. u. das Verf. (D. R. P. 509 580 Kl. 89c vom 5/9. 1928, ausg. 10/10. 1930.) M. F. MÜLLER.

International Sugar and Alcohol Co. Ltd., London (Erfinder: F. Koch), *Abscheiden von Salzsäure aus Holzzuckerlösungen*. (Schwed. P. 66 404 vom 11/5. 1925, ausg. 20/11. 1928. D. Prior. 15/5., 26/6. u. 20/11. 1924. — C. 1926. I. 1246 u. C. 1927. I. 1239 [F. P. 596 919 u. D. R. P. 438 417].)

DREWS.

Commercial Alcohol Co. Ltd., London (Erfinder: John Stanley Arthur, England, und Rudolf Gogarten, Deutschland), *Gewinnung von Zucker aus Cellulose oder cellulosehaltigem Material*. (Aust. P. 22 948/1929 vom 11/10. 1929, ausg. 7/6. 1930. — C. 1929. I. 158 [E. P. 292918].)

M. F. MÜLLER.

International Patents Development Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Rush O. Mc Coy**, Berwyn, Illinois, *Gewinnung von Stärke*. (Can. P. 275 671 vom 17/3. 1927, ausg. 22/11. 1927. — C. 1928. II. 1949 [E. P. 238546].) M. F. MÜLLER.

International Patents Development Co., Delaware (Erfinder: Fred Otto Giesecke, Illinois), *Herstellung von Stärke*. (Aust. P. 20 536/1929 vom 8/6. 1929, ausg. 24/6. 1930. A. Prior. 26/12. 1928. — C. 1930. I. 2979 [F. P. 676 181].) M. F. M.

XV. Gärungsgewerbe.

A. Ullrich, *Herstellung des Glycerins durch Gärung*. Patentübersicht. (Industria chimica 5. 292—95. März 1930.)

KRÜGER.

F. M. Hildebrandt und **F. F. Boyce**, *Anreizung der Gärung von Rohrzucker-melassen durch gewisse Metallsalze*. Bekanntlich wirken kleine Beträge gewisser Metallsalze anreizend auf das Leben von grünen Pflanzen u. Pilzen. Vf. untersuchten die Reizwrg. von angemessenen Mengen von Kupfersulfat, Mangansulfat u. Cyannatrium auf die Vergärung von Rohrzucker-melassen. Beim Cyannatrium ist es das Cyan u. nicht das Natrium, das in diesem Falle wirksam ist. Es ergab sich, daß der Reizeffekt anhaltender u. deutlicher in die Erscheinung tritt, wenn die betreffenden Salze der Anstellhefe im Züchtungsbotthich zugegeben u. diese dann der gewöhnlichen, verdünnten Melasse zugesetzt wird, ohne daß die Melasse vorher mit Metallsalzen behandelt wird. Auf diese Weise, die auch im Großbetriebe gute Erfolge zeitigte, konnte eine bedeutend höhere Alkoholausbeute aus Rohrzucker-melassen erzielt werden. (Ind. engin. Chem. 22. 1011—14. Sept. 1930.)

TAEGENER.

A. W. Kibble, *Vorbereitung des Bieres zum Abfüllen auf Flaschen*. (Journ. Inst. Brewing 36. 495—96. Okt. 1930.)

KOLBACH.

W. J. Watkins, *Filtration*. Erfahrungen bei der Filtration des Bieres mit Hilfe eines Metafilters. (Journ. Inst. Brewing 36. 496—98. Okt. 1930.) KOLBACH.

Hermann Fink, *Ein einfacher Universalthermostat für gärungschemische Laboratorien mit Einrichtung für Gärversuche, Refraktometrie und Pyknometrie*. Beschreibung u. Abbildung des App., der von der Firma F. u. M. LAUTENSCHLÄGER zu beziehen ist. (Wechschr. Brauerei 47. 461—64. 11/10. 1930. München, Wiss. Station für Brauerei.) KOLBACH.

Soc. Ricard, Allenet & Cie., Melle, Frankreich (Erfinder: **E. Ricard**), *Absoluter Alkohol*. (Schwed. P. 65 942 vom 4/4. 1924, ausg. 11/9. 1928. Belg. Prior. 16/4. 1923. — C. 1926. I. 3285 [E. P. 214 581].) DREWS.

Rheinische Maschinen- und Apparatebau-Anstalt Peter Dinckels & Sohn G. m. b. H., Mainz, *Verfahren und Vorrichtung zum Aufarbeiten von Restbieren*, dad. gek., daß die Biere unter ständigem Umpumpen innerhalb ein u. derselben Behälter zunächst erhitzt u. dann abgekühlt werden, eventl. unter Benutzung derselben Leitung u. eines Heiz- u. eines Kühlkessels. Eine Zeichnung erläutert die App. **D. R. P. 509 597** Kl. 6d vom 7/10. 1926, ausg. 10/10. 1930.) M. F. MÜLLER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Vladimir Pokorný, *Übersicht über die Fortschritte des Mühlen- und Bäckereiwesens während der letzten 10 Jahre*. Vortrag. (Chemický Obzor 5. 196—98. 31/8. 1930.) MAUTNER.

A. Samson, *Hitzedurchdringung und Nahrungsmittelkonservierung*. (Vgl. C. 1930. II. 2453.) Das Vordringen der Wärme in den Konserven erfolgt durch Bewegung der Fl. oder — viel langsamer — durch Leitung; es bedarf besonders bei größeren Behältern längerer Zeit, ohne deren Einhaltung eine ausreichende Sterilisation nicht eintritt. Kurven für Pasten in Glas u. Fleisch in Weißblechdosen. (Food Manufacture 5. 290—93. 302. Okt. 1930.) GROSZFELD.

Müller, *Wert der Korinthen als Nahrungsmittel, besonders bei starker Körperbetätigung*. Verss. an 10 männlichen u. 10 weiblichen Versuchspersonen, die täglich 3—4 Stdn. angestrengt Turnen u. Sport betrieben, mit täglich 250 g Korinthen für längere Zeit. (Volksernährung 5. 319. 20/10. 1930.) GROSZFELD.

E. Bottini, *Die Pektinstoffe in den Früchten*. Vork., chem. Zus., Veränderungen während der Reife u. analyt. Best. der *Pektinstoffe* werden kurz besprochen. (Industria chimica 5. 285—88. März 1930.) KRÜGER.

K. Lendrich, *Beobachtungen und Erfahrungen auf dem Gebiete der Kaffeekemie*. Eine neuere Unters. des Kaffeeöles hat ergeben, daß dieses beim Röstvorgange nicht merklich beeinflußt wird. Bemerkenswert ist seine starke Drehung von -19° , bedingt durch Geh. an einem eigenartigen unverseifbaren Körper von $[\alpha]_D = -155^\circ$ neben Phytosterin. Die Ursache der hartschmeckenden Kaffeesorten gegenüber den von den Verbrauchern bevorzugten weichschmeckenden liegt in dem Übermaß an Chlorogensäure, deren adstringierender Geschmack auf Eiweißbindung im Munde beruht. Verss. zeigten, daß man die Chlorogensäure, auch im Kaffee selbst in Kaffeesäure u. Chinasäure spalten u. dadurch den Kaffee verbessern kann. Eine grobe Mahlung von Kaffee liefert, obwohl alle in W. 1. Bestandteile daraus ausgezogen werden, leichter blanke Auszüge, deren Geschmack nicht durch auf der Zunge sich geschmacklich schlecht auswirkende feinste Schwebeteilchen gestört ist. Aroma, Geschmack u. physiolog. Wrkg. des Kaffees beruhen auf Komplexwrkg. verschiedener darin enthaltener Stoffe, nicht einzelner. Daraus erklären sich auch die wesentlich anderen Wrkgg. von Tee u. Kakao. (Volksernährung 5. 310—12. 20/10. 1930.) GROSZFELD.

R. Heiss, *Untersuchung über die Ursache und Verhinderung der Verfärbung von Gefrierfleisch*. Als Verfärbungsursache von Fleischstücken besonders beim Eintauchen in Kühlsole kann Methämoglobinbildung angesehen werden, die durch Erhöhung des Säuregrades (nach KEILIN z. B. pH-Senkung von 5,29 auf 3,97) begünstigt wird. Bei Einfrieren in Schutzhüllen, noch besser aber durch Begasung des Fleisches mit CO, das kein Magen-, sondern ein Lungengift ist, gelang eine weitgehende Erhaltung der roten Fleischfarbe. Die CO-Begasung kommt besonders in Frage, wenn in Sole gefrorenes Fleisch noch 3 Monate nach der Schlachtung frischem Fleisch im Aussehen gleichwertig sein soll, also auch für Exportkühlfleisch. (Ztschr. ges. Kälte-Ind. 37. 189—94. Okt. 1930. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) GROSZFELD.

Felix Grüttner, *Über die Haltbarkeit der Lebensmittel, insbesondere der Milch.* Zusammenhängende Besprechung der verschiedenen Möglichkeiten zur Haltbarmachung von Lebensmitteln insbesondere von Milch u. der Bedeutung dieser Verff. für die Volksgesundheit. Die sachgemäße Behandlung der Milch besteht vor allem in sauberer Gewinnung sowie in Sauber- u. Kühlhaltung bis zum Verbrauch. (Volksernährung 5. 314—16. 20/10. 1930. Quedlinburg.) GROSZFELD.

Lloyd Arnold und C. J. Gustafson, *Heimpasteurisierung von Milch.* Die Verss. zeigten, daß in Quart-Vakuumflaschen, in die die h. Milch gegossen wird, die Temp. sich auszeichnet hält. Bei mit Bakterien künstlich geimpfter Milch erwies sich B. abortus als der widerstandsfähigste. Als *Indicator zur Erkennung der Pasteurisierungstemp.* wurden mit Vorteil, eingeschmolzen in Glasröhren, *Palmitinsäure* u. *Menthol* verwendet, wobei erfolgtes Schmelzen (bei 145 bzw. 108° F.) als Anhaltspunkt diente. Genaue Beschreibung der erforderlichen (wohlfeilen) Einrichtung u. der Arbeitsweise. (Amer. Journ. publ. Health 20. 1065—70. Okt. 1930. Chicago, Univ. of Illinois.) GROSZFELD.

Leslie C. Frank, *Eine wirksame und praktisch brauchbare Definition der Pasteurisation.* Die Pasteurisation muß sein 1. wirksam in bezug auf Abtötung aller pathogenen Keime, 2. prakt. kontrollierbar auf ihre Wirksamkeit durch den Hygiene-Aufsichtsbeamten. 3. prakt. ausführbar in Anwendung in der Milchindustrie. Gezeigt wird, inwieweit die amerikan. Vorschrift eines 30 Min. langen Erhitzens auf mindestens 142°, wobei infolge zulässiger Thermometerfehler von 1,5°, das Thermometer mindestens 143,5° F. zeigen soll, den Forderungen entspricht. (Amer. Journ. publ. Health 20. 1105—10. Okt. 1930. Washington D. C., U. S. Public Health Service.) GROSZFELD.

R. Hock, *Erwiderung auf die Ausführungen von C. H. Wolf über „die Erkennung dauerpasteurisierter Milch“.* Eine Nachprüfung der Methode nach Hock. Stellungnahme zu den Ausführungen von WOLF (C. 1930. II. 1795). (Dtsh. tierärztl. Wehschr. 38. 679—81. 25/10. 1930. Berlin.) GROSZFELD.

A. Heiduschka und A. Kern, *Über die Konservierung von Milch für die Gefrierpunktsbestimmung.* (Vgl. C. 1930. II. 1153.) Als bestes Mittel fanden Vff. β -Naphthol, von dem man 0,5 g feingepulvert zu 100 cem Milch gibt u. durchschüttelt. Die Milch bleibt 72 Stdn. brauchbar. (Milchwirtschaftl. Forsch. 10. 318. 6/10. 1930.) Gd.

E. Feige, *Die Bedeutung der Milchfarbe.* Die Milchfarbe ist zur Abschätzung des Fettgeh. der Milch nur von bedingtem Wert, weil Milch mit stärker dispergiertem Fett weißer erscheint als solche mit größeren Fettkügelchen. Da ferner die Farbe des Milchfettes, die durch Carotin u. Xanthophyll bedingt ist, je nach der Nahrung der Kühe wechselt, wird der Schluß auf den Fettgeh. noch weniger sicher. Wertvoll ist aber, daß man aus der Farbe der Milch oder des Fettes auf die Art der Fütterung u. damit auf den Vitamingeh. der Milch schließen kann. (Volksernährung 5. 317. 20/10. 1930.) Gd.

Alois Kroczek, *Über Futtermkonservierung.* Empfehlung der Ensilage. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 55. 79—85. 17/10. 1930.) GRIMME.

Ulaus Hordh, *Über den Nachweis von Benzoesäure in Nahrungsmitteln.* Die Methoden zum Nachweis der Benzoesäure werden krit. besprochen. Vf. hält die Methode von JONESCU (Journ. Pharmac. Chim. [6] 29 [1909]. 523) in der von ihm in der Arbeit angegebenen Modifikation für zuverlässig u. empfindlich. (Anales Asoc. quim. Argentina 18. 31—36. Jan./April 1930. Buenos-Aires, Lab. de la Oficina Quimica Nacional.) WILLS.

C. H. Bailey, *Eine Meßmethode der relativen Plastizität von Pasten und Teigwaren.* Die Teigwaren in der Bäckereindustrie sind häufig zu zäh, um in den gebräuchlichen Plastometern gemessen zu werden. Die für diesen Zweck besonders konstruierten Instrumente haben sich in der Technik nicht eingebürgert. Vf. beschreibt deshalb einen App., der aus einer elektr. angetriebenen Teigknetmaschine besteht, die es gestattet, aus der angewandten Wattstundenarbeit u. der dadurch erzielten Drehzahl des Kneters einen Vergleichswert für die Plastizität zu erhalten. (Journ. Rheology 1. 429—32. Juli 1930. Minnesota, St. Paul, Landwirtschaftl. Unters.-Stat.) BRISKE.

Matro G. m. b. H., Heilbronn a. N., *Aufbereitung der in der Getreidemälzerei anfallenden Wurzelkeime vom gekeimten Getreide zur menschlichen Ernährung und zu diätetischen Zwecken* durch Behandlung mit Alkalien, dad. gek., daß die völlig entstaubten u. gesichteten Darrkeime mit Lsgg. von Ätzalkalien, alkal. Salzen u. Kalk, gegebenenfalls nach vorangegangener Dämpfung gleichmäßig u. vollkommen benetzt werden u. darauf bei niedriger Temp. im starken Luftstrom in an sich bekannter Weise

getrocknet, gesiebt u. vermahlen werden. — Hierzu vgl. E. P. 309 097; C. 1929. II. 1358. (D. R. P. 510 156 Kl. 53 k vom 17/5. 1927, ausg. 16/10. 1930.) ALTPETER.

Charles Edward North, Montclair, V. St. A., *Herstellung eines Getränkes aus Milch und Kakao*. (D. R. P. 504 140 Kl. 53 f vom 28/1. 1927, ausg. 9/8. 1930. — C. 1930. I. 4241 [E. P. 291 124].) SCHÜTZ.

Alfred Zierer, übert. von: Gustav Winkler, Wien, *Milchpräparat*. (Can. P. 277 780 vom 20/5. 1927, ausg. 7/2. 1928. — C. 1927. II. 1771 [E. P. 272 468].) SCHÜTZ.

Bernard S. Bronson, Nutrition and food chemistry. London: Chapman & Hall 1930. 8°. 18 s. 6 d. net.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

J. Davidsohn, *Über gehärtete Fette und deren Nachweis*. (Vgl. C. 1930. II. 1302.) Bericht über die neueren russ. Arbeiten auf dem Fetthärtungsgebiete u. die Methoden von GRÜN, KAUFMANN usw. zum Nachweis von Hartfetten. (Metallbörse 20. 1742—43. 1798—1800. 1854. 20/8. 1930.) SCHÖNFELD.

George F. Robertshaw, *Schwefelsäureverbindungen verseifbarer Öle*. Vff. behandelt kurz die Theorie der Sulfurierung von Ölen, die Löslichkeit sulfurierter Öle, verschiedene Sulfurierungsverf., beschreibt die Eiggg. der verschiedenen sulfurierten Öle u. behandelt kurz die Theorie der Emulsionen u. das Fettlickern. (Leather World 21. 946—48. 1023—25. 12/12. 1929.) GIERTH.

George S. Jamieson und Samuel I. Gertler, *Amerikanisches Kirschkerneöl*. (Vgl. C. 1930. II. 492.) Konstanten des raffinierten Kirschkerneöles: D₂₅²⁵ = 0,9183; n_D²⁵ = 1,4740; JZ. (HANUS) 115,8; VZ. 190,7; R.M.-Zahl 0,3; POLENSKE-Zahl 0,2; Unverseifbares 0,50%; gesätt. Fettsäuren 7,70%, ungesätt. 87%. Die ungesätt. Säuren bestehen aus 53,88% Öl- u. 46,12% Linolsäure; die gesätt. aus Palmitin- u. Stearinsäure, nebst kleinen Mengen Arachin- u. Myristinsäure. (Oil Fat Ind. 7. 371—72. 387. Okt. 1930.) SCHÖNFELD.

H. A. Schuette, Ralph W. Thomas und Mabel Duthey, *Brasilianisches Nußöl*. Die Samen von Bertholletia excelsa enthalten im Kern ca. 70% Öl, das in Brasilien viel verwendet wird. Vff. teilen Kennzahlen von ausgepresstem u. (in Klammern) mit PAe. extrahiertem Öl mit. Das gepresste Öl ist hellgelb, das extrahierte dunkelbraun. D₂₅²⁵ = 0,9150 (0,9143). n_D³⁰ = 1,4678 (1,4683). Jodzahl (WIJS) 99,92 (95,21). VZ. 194,0 (198,0). EZ. 193,9 (193,8). REICHERT-MEISSL-Zahl 0,0 (0,31). POLENSKE-Zahl 0,0 (0,32). Freie Fettsäuren 0,006 (0,02) % Ölsäure. Unverseifbares 0,64 (0,68). Das Öl enthält 1,79% Myristin, 13,55% Palmitin, 2,58% Stearin, 55,64% Olein, 21,65% Linolein. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 4114—17. Okt. 1930. Madison [Wisconsin], Univ.) OSTERTAG.

Ferdinand Flury, *Zur Frage der Standardisierung des Vitamins D in Butter und vitaminhaltiger Margarine*. Es wurde die Wrkg. eines Zusatzes von Radiostol., „Pharmagans“ zu Margarine im Vergleich zu bester Allgäuer Süßrahmbutter geprüft. Radiostol wird nach einem besonderen Bestrahlungsverf. aus Ergosterin dargestellt. 1 cem Radiostol enthält 10 000 antirachit. Einheiten (in ölgler Lsg.). Die Margarineproben erhielten Zusätze von 0,3—0,91 Radiostol pro Tonne, entsprechend 3—9 Millionen antirachit. Einheiten. Margarineproben ohne Radiostol waren völlig vitaminfrei u. zeigten die gleichen rachit. Veränderungen an Ratten wie die einseitige Ernährung nach MC COLLUM. Tiere, die einen täglichen Zusatz von 0,1—0,2 g vitaminhaltige Margarine (0,9—1,8 antirachit. Einheiten) zur Vitamin D-freien Nahrung erhielten, wiesen keine rachit. Veränderungen auf, im Gegensatz zu Kontrollvers. mit gleichen Buttermengen. Das Verf. von K. H. COWARD (vgl. C. 1928. II. 2418) zur Wertbest. Vitamin D-haltiger Präparate ergibt brauchbare Werte. (Biochem. Ztschr. 208. 14—21. 1928. Würzburg, Univ., Pharmakol. Inst.) SCHÖNFELD.

Robert Bürstenbinder, *Über Seifenhydrolyse*. Inhaltlich ident. mit der C. 1930. II. 2713 referierten Arbeit. (Chem.-Techn. Rdsch. 45. 845—46. 23/9. 1930. Berlin-Lichterfelde.) JUNG.

—, *Aluminiumstearat. Die Verwendung in der Öl- und Farbenindustrie*. Abhandlung über die Verwendung von Aluminiumstearat als Zusatz zu Farbenmischungen u. in der Mineralölindustrie. (Chem. Trade Journ. 87. 373. 17/10. 1930.) JUNG.

W. H. Dickhart, *Farbreaktionen von Ölen*. 10 cem Öl werden mit 1 cem konz. HCl angesäuert u. mit 10 cem Amylalkohol geschüttelt. Oliven-, Cotton-, Sonnen-

blumen-, Erdnuß-, Rüb- u. Holzöl färben den Amylalkohol nicht; durch *Leinöl*, *Soja-* u. *Perillaöl* wird der Alkohol blau gefärbt. (OilFatInd. 7. 391. Okt. 1930.) SCHÖNFELD.

Tetsuro Mazume, *Eine neue Farbenreaktion des Holzöles*. Auf die Angabe von BÖSEKEN bzw. ISHIO, daß Eläostearinsäure konjugierte Doppelbindungen enthält, hin hat Vf. — analog den von DIELS u. ADLER gefundenen Rkk. — Holzöl auf entsprechende Farbenrkk. geprüft mit dem Ergebnis, daß Holzöl in CCl₃H-Lsg. mit Maleinsäureanhydrid sowie mit Phthalsäureanhydrid eine gelbe, mit Chloranil eine zunächst purpurne, später braune Färbung gibt. (Scienc. Papers Inst. physical. chem. Res. 13. Nr. 246—53. Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 9. 42. Juni 1930.) BÖRNSTEIN.

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

Ambalal Jivabhai Patel, *Textilfasern*. Zusammenfassende Übersicht über die wichtigsten Textilfasern u. ihre Eigg. (Indian Textile Journ. 40. 507—10. 31/8. 1930. 556—59. 30/9. 1930.) FRIEDEMANN.

P. Kraus und **H. Markert**, *Waschversuche auf Seide und Kunstseide mit Persil*. (Textile Forsch. 12. 33—35. Okt. 1930. — C. 1930. II. 2974.) FRIEDEMANN.

—, *Moderne Methoden der Entschlichtung; Herstellung von Schlichten und Appreturen*. Das Entschlichten von Geweben vor der Bleiche hat große Vorteile; man bedient sich seit langem zum Entfernen der Stärkeschichten der Malzpräparate, über deren chem. Natur allerdings wenig bekannt ist. Sehr empfehlenswert ist die von AUGUSTE BODIN gefundene *Rapidase*, ein Enzym, das Stärke augenblicklich verflüssigt u. gegen Temp. bis 85° unempfindlich ist. Man kann sie auch verwenden, um die Schlichte dünnfl. zu machen, wenn man Baumwollwaren in der Schlichte färben will. (Indian Textile Journ. 40. 550. 30/9. 1930.) FRIEDEMANN.

Sohrab K. Khan, *Das Auswählen und Mischen von Baumwolle*. Die Bedeutung der richtigen Auswahl u. Mischung von Rohbaumwolle für die Garnqualität wird eingehend besprochen. (Indian Textile Journ. 40. 370—71. 31/5. 457—61. 31/7. 553—59. 30/9. 1930.) FRIEDEMANN.

H. F. Finlay, *Das Färben von Shoddy*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1930. II. 2189 referierten Arbeit. (Canadian Textile Journ. 47. Nr. 40. 21—30. 2/10. 1930.) FRIEDM.

L. Rys, *Fortschritte in der Technologie der Cellulose und des Papiers*. Vortrag. (Chemický Obzor 5. 198—204. 31/8. 1930.) MAUTNER.

Hans Wislicenus, *Neue Wege der stofflichen Holznutzung und Holzforschung*. Vortrag. Vf. mahnt die Forstverwaltungen mehr auf die Erzeugung von „Chemieholz“ bedacht zu sein. Die Chemie verbraucht Holz in der Zellstoffindustrie, in der Holzverkohlung u. anderweitig. Ferner spielen chem. Vorgänge schon am lebenden Baum eine bedeutende Rolle, so bei der Schädlingsbekämpfung, der Gewinnung von Harz u. Terpentin u. bei der Lebendtränkung der Bäume zwecks Konservierung u. Veredelung. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 74. 1469—78. 25/10. 1930.) FRIEDEMANN.

Erich Richter, *Die Falzfestigkeit von Zellstoffen*. Es wird die Möglichkeit geprüft, schon die Zellstoffe so herzustellen, daß sie später Papiere mit guter Falzfestigkeit ergeben. Die Beziehungen zwischen Falzfestigkeit, Mahlungsgrad u. Bleiche der Zellstoffe werden ausführlich erörtert. (Technologie u. Chemie d. Papier- u. Zellstoff-Fabrikation 27. 133—41. Beilage zu Wchbl. Papierfabr. 61. 18/10. 1930.) FRIEDEMANN.

Fritz Hoyer, *Starker Füllstoffgehalt bei schwachgeleimten Offsetpapieren*. Bei Offsetpapieren mit glatter Oberfläche ist eine möglichst gute u. gleichmäßige Aufnahme der Füllstoffe anzustreben. Namentlich bei schwach geleimten Papieren ist dazu eine recht schmierige Mahlung vonnöten. Als Füllstoffe dienen Kaolin, Blancfix, Talk u. Asbestine. (Čechoslovak. Papier-Ztg. 10. Nr. 42. 2—3. 18/10. 1930.) FRDEM.

—, *Die Herstellung von Celluloseacetat*. Teil I. Die Rohstoffe der Celluloseacetatherst. werden besprochen. Als Ausgangsmaterial kommt nach Vf. nur Baumwolle (Linters) in Frage. Nach einer Übersicht über die Chemie der Cellulose, bei der sich Vf. hauptsächlich auf HESS, „Die Chemie der Cellulose“, stützt, werden die Unters.-Methoden für Baumwolle beschrieben. Die α -Cellulose wird durch $\frac{1}{2}$ -std. Digerieren mit der 5-fachen Menge 17,5%ig. NaOH bestimmt, die Viscosität am besten in Kupferoxyd-Ammoniak; dann folgt eine Probeacetylierung im Laboratorium u. im Betrieb. Die Essigsäure soll frei von Metallen u. empyreumat. Bestandteilen sein, sie soll mindestens

99% haben, das Anhydrid 94—96%. Methoden zur Best. von Essigsäure u. Anhydrid werden gegeben. (Rayon Record 4. 1088—91. 17/10. 1930.) FRIEDEMANN.

E. Mullin, *Die Beziehung zwischen Baumwolle und synthetischen Fasern*. Vf. geht auf die chem. Eigg. der Cellulose ein, bespricht dann auf Grund der Arbeiten von MARK, FOX, LEVINSTEIN u. A. J. HALL die Beziehungen zwischen der Länge, dem Durchmesser der Micellen, sowie der Länge der Glucoseketten, u. den unterschiedlichen Eigg. der Cellulose aus den verschiedenen Pflanzen; ferner erörtert Vf. den Einfluß der Art des Pflanzenausschlusses u. der Reinigung der gewonnenen Cellulose, sowie deren Auflösung zwecks Herst. von Kunstfasern u. deren Nachbehandlung auf die Strukturverhältnisse in der Cellulosemicelle, die ihrerseits wieder die Verschiedenartigkeit der Fasereigg. verursachen. (Jentgens artificial Silk Rev. 2. 231—38. Sept. 1930.) H. SCH.

Kotaro Tanemura und **Shigeo Miyoshi**, *Neue Methode zur Wiedergewinnung des Viscosospinnbades*. I. *Schnellmethode zur Analyse des Natriumsulfats im Spinnbad*. Der Na_2SO_4 -Geh. wird durch Best. der Krystallisationstemp. t gefunden, nachdem vorher die Beziehung zwischen der Krystallisationstemp. des $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ u. dem Na_2SO_4 -Geh. des Spinnbades ermittelt u. in einem Diagramm niedergelegt worden ist. H_2SO_4 , ZnSO_4 u. Traubenzucker erniedrigen t . Die Schwankungen des H_2SO_4 -Geh. im Bade sind jedoch prakt. $< 0,4\%$, die des Traubenzuckergeh. $< 0,25\%$ u. die des ZnSO_4 -Geh. $< 0,06\%$. Eine Korrektur für die Schwankungen des H_2SO_4 -Geh. ist daher nur in extremen Fällen anzubringen, während für die Schwankungen des ZnSO_4 - u. Traubenzuckergeh. überhaupt keine Korrektur erforderlich ist. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 323 B—24 B. Aug. 1930. Shiga [Japan], The Toyo Rayon & Co.) KRÜGER.

Kotaro Tanemura, *Neue Methode zur Wiedergewinnung des Viscosospinnbades*. II. *Die spezifische Wärme von Glaubersalz*. (I. vgl. TANEMURA u. MIYOSHI, vorst. Ref.) Die Mol.-Wärme C des Krystallisationswassers wird aus den Mol.-Wärmen krystallwasserhaltiger Salze berechnet; bei Salzen, wie $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, das nicht mit 1 Mol. W. krystallisiert, muß c im Mittel zu 9,6 cal. angenommen werden. Die Beziehung zwischen dem Dampfdruck hydrat. Salze (CuSO_4 , BaSO_4 , MgSO_4 , ZnSO_4) u. den Mol.-Wärmen des Krystallisationswassers bei 25° wird untersucht. Wird die Mol.-Wärme von W.-Dampf bei konstantem Vol. (10,44 cal.) als die maximale Mol.-Wärme des Krystallisationswassers u. der Dampfdruck des W. bei dieser Temp. als der maximale Dampfdruck der hydrat. Salze angenommen, so ist die p - C -Kurve oberhalb 5 mm Hg fast geradlinig. Die Mol.-Wärme des Krystallisationswassers, die dem Dampfdruck von 19,20 mm im Gleichgewicht (25°): $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{W.}$ -Dampf entspricht, beträgt 9,8 cal. Für Glaubersalz ist also im Mittel C nicht über 9,8 cal. Bei Annahme von 0,227 u. 9,6 als die spezif. Wärme von Na_2SO_4 bzw. die mittlere Mol.-Wärme des Krystallwassers von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ bei 25° berechnet sich die Mol.-Wärme von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ zu 128,2 u. die spezif. Wärme des Krystals bei 25° zu 0,40. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 324 B—325 B. Aug. 1930. Shiga [Japan], The Toyo Rayon & Co.) KRÜGER.

Max Speter, *Über die Idioelektrisierbarkeit des Nitrocelluloidfilms*. Eigenelektrisierung des Celluloids beim Reiben, Pressen oder Überblasen mit Luft, wobei die Erscheinung des Anziehens leichter Körper u. des „Klebens“ eintritt. Bei Großfilmrollen erreicht die elektrost. Spannung oft sehr hohe Werte, bis 40 000 Volt. Frage der Selbstentzündung u. Notwendigkeit vorbeugender Erdung. (Nitrocellulose 1. 83. Juni 1930. Berlin.) KÖNIG.

Ludwig Widenmeyer, *Entwicklung der Kunstlederindustrie*. Histor. Überblick, Verwendungszwecke des Kunstleders; Eigg. der Rohstoffe; gegenwärtiger Fabrikationsgang; Verbilligungsbestrebungen. (Nitrocellulose 1. 49—51. 84—85. Mai u. Juni 1930.) KRÜGER.

S. Shirmunski, *Kunstleder*. Das Prinzip der Herst. von Kunstleder aus Baumwolle-, Leinen- u. anderen Geweben, sowie aus Lederabfällen wird im allgemeinen besprochen. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyshlennosti i. Torgowli] 1929. 65. Jan.) KEIGUELOUKIS.

A. Klughardt, *Über eine Abänderung der Glanzmeßmethode mit dem Stufenphotometer*. (Vgl. C. 1929. II. 1099. 1223 u. 1930. II. 769.) Die Arbeit beschreibt eine Verbesserung der bisherigen Arbeitsweise mit dem Stufenphotometer (vgl. C. 1927. II. 1419). An Stelle der psychologisch nicht richtigen physikalischen Helligkeitsreize werden gemäß dem FECHNERSchen Gesetz die psycholog. Helligkeitswahrnehmungen gesetzt; die Berechnung der Messungen wird durch Ablesen an Kurven u. Tabellen über-

flüssig gemacht. Vier Beispiele an verschiedenen Textilien erläutern die Art der neuen Glanzmessung. (Textile Forsch. 12. 36—46. Okt. 1930.) FRIEDEMANN.

H. L. Kauffman, *Schnellmethode zur Bestimmung von Wolle in Garn*. 2 g Garn werden 1 Stde. mit 100 cem 10⁰/₆ig. NaOH-Lauge auf 90—100° erhitzt. Die Wolle ist alsdann gel.; die zurückbleibende Baumwolle wird auf einem Filtertiegel abfiltriert, gewaschen, getrocknet u. gewogen. Die Wollmenge ergibt sich aus der Differenz der Anfangs- u. der Schlußwägung. (Chemist-Analyst 19. Nr. 4. 11. Juli 1930.) FRIEDEMANN.

R. Lassé, *Textiltechnische Fluoreszenzanalyse durch Kontaktphotographie*. (Vgl. C. 1930. II. 2079.) Es wird die Anwendung der Methode an verschiedenen Beispielen gezeigt: Erkennung von Öl- u. Kalkseifenflecken; Unterscheidung der Art der Vorbehandlung, der angewandten Bleiche. (Melliands Textilber. 11. 687—88. Sept. 1930.) LEISTNER.

Erik Hägglund, *Eine Untersuchung über die Bestimmung der Kupferzahl*. (Pulp Paper Magazine Canada 30. 389—91. 2/10. 1930. — C. 1930. I. 1556.) H. SCHMIDT.

A. J. Hall, *Gestreckte Viscosofäden. Eine chemische Prüfung und ihr Mechanismus*. (Vgl. C. 1930. II. 2717.) Gestreckte Fäden u. Knoten färben sich bei Viscoseseide mit einer alkal. AgNO₃-Lsg. tief braun an, während n. Fäden hell bleiben. Kupferseide wird nicht angefärbt, wohl aber nach PRESTON gestreckte Chardonnetseide. Mit ERMENS Lsg. bleibt gestreckte Viscoseseide heller als ungestreckte. ERMENS Lsg. besteht aus: A. 20 g FeSO₄, 25 g (NH₄)₂SO₄ in 100 cem W. u. B. 33 g Ferricyankalium in 100 cem W.; je 5 cem beider Lsgg. werden vor Gebrauch gemischt u. mit 250 cem W. verdünnt. Nach PRESTON soll die gestreckte Seide mit AgNO₃ reagieren, weil sie besonders angriffsfähige Oxycellulose enthalte. Vf. lehnt diese Theorie ab, da ERMENS Reagens ja versagt u. glaubt an akt. Schwefel in der gestreckten Viscose u. der (mit Polysulfiden denitrierten) Chardonnetseide. (Rayon Record 4. 1099—1101. 17/10. 1930.) FRIEDEMANN.

British Celanese Ltd., London, **G. H. Ellis**, Spondon bei Derby, *Verfahren zum Erschweren und Beizen von Geweben, die Natur- oder Kunstseide enthalten*, dad. gek., daß man die Gewebe nacheinander mit geeigneten Stoffen imprägniert. Das Imprägnieren geschieht ohne Verwendung der sonst gebräuchlichen Bäder durch Klotzen oder Aufspritzen. Bei Verwendung von Celluloseacetat enthaltenden Geweben müssen die Beschwerungssalze oder Beizen, wie die Salze des Zn, Fe, Al, Cr, mit oder ohne Zusatz von Quellungsmitteln unter solchen Bedingungen aufgebracht werden, daß eine Quellung der Acetatseide erfolgt. Das Verf. kann angewendet werden auf Celluloseester, die vor oder nach dem Erschweren verseift werden. Die Lösung der Fixierungsmittel kann auch Verseifungsmittel enthalten. So erfolgt bei Verwendung von Trinatriumphosphat, gegebenenfalls unter Zusatz von NaOH, gleichzeitig mit dem Fixieren des Metallsalzes eine Verseifung des Esters. Die erschwerte Seide kann man in irgendeinem Stadium des Verfahrens mit geeigneten sauren, direkten u. Beizenfarbstoffen färben. Manche Färbungen lassen sich mit Reduktionsätzen gut weiß ätzen. Man kann auch wasserfeste Gewebe dadurch herstellen, daß man unl. Metallseifen auf dem Gewebe niederschlägt. Beispiele: 1. Ein Gewebe aus Natur- oder Kunstseide wird mit einer Lsg., enthaltend Zinnchlorid u. Ammoniumthiocyanat, geklotzt, zusammengelegt, stehen gelassen u. ohne Auswaschen mit einer Trinatriumphosphatlsg. geklotzt, wieder zusammengelegt u. gewaschen. An Stelle von Zinnchlorid kann auch Eisen-, Chrom- oder Aluminiumchlorid verwendet werden. — 2. Zur Herst. eines wasserfesten Gewebes wird ein Celluloseacetatgewebe mit einer Lsg. geklotzt, die Chromchlorid u. Ammoniumthiocyanat enthält, zusammengelegt u. dann mit einer Ammoniaklsg. geklotzt. — 3. Das Celluloseacetatgewebe wird mit einer Zinn-Chlorthiocyanat-Lsg. bespritzt, zusammengelegt, mittels einer Klotzwalze phosphatiert, zusammengelegt u. gewaschen. (E. P. 329 659 vom 16/11. 1928, ausg. 19/6. 1930.) SCHMEDES.

Akt.-Ges. Cilander, übert. von: **Hermann Müller**, Herisan, Schweiz, *Stei fmachen von Geweben*. (A. P. 1 775 319 vom 25/2. 1926, ausg. 9/9. 1930. D. Prior. 21/1. 1926. — C. 1927. II. 766 [F. P. 612 149].) FRANZ.

Société pour la Fabrication de la Soie „Rhodiaseta“, Paris, *Verfahren zum Einölen von Textilfasern*. (D. R. P. 504 075 Kl. 8k vom 9/6. 1928, ausg. 30/7. 1930. Zus. zu D. R. P. 502 234; C. 1930. II. 2080. — C. 1929. II. 2523 [F. P. 655 075].) FRANZ.

Fr. Küttner, Pirna, *Verfahren zum gleichzeitigen Bleichen und Avivieren von Textilfasern mittels Hypochloritlösungen und Seifen o. dgl.*, dad. gek., daß wss. Hypo-

chloritlsgg. bei 65—85° in Ggw. organ. Stoffe, wie Seifen, Fettsäuren, bei Ggw. von Alkali verwendet werden, die im Faden verbleiben u. diesem einen weichen Griff geben. Beispiel: In 100 l W. werden 100 g Marseiller Seife aufgelöst. Die Flotte wird auf 75—80° erhitzt u. dann 200 cem einer 12,5%_{ig}. Hypochloritlsg. zugesetzt. In dieser Flotte werden 5 kg Baumwolle 10 Min. umgezogen. Die Baumwolle wird nicht gewaschen, sondern nur geschleudert u. getrocknet. Kunstseide wird in einer Flotte von gleicher Zus. gebleicht, jedoch nur 5 Min. in der Flotte umgezogen. (D. R. P. 507 413 Kl. 8i vom 14/10. 1926, ausg. 16/9. 1930.)
SCHMEDES.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Alfred Engelhardt, Wiesdorf-Rhein, *Verfahren zum Entfetten von Rohwolle*. (A. P. 1 775 590 vom 12/9. 1927, ausg. 9/9. 1930. D. Prior. 21/9. 1926. — C. 1929. I. 326 [F. P. 642 385].) ENG.

Gebr. Palm, Papierfabrik, Neukochen, Württemberg, *Verfahren zum Auftrag von Farben, lösenden oder ätzenden Flüssigkeiten in Form von Mustern auf eine in der Herstellung begriffene nasse Papier-, Pappen- oder dgl. Bahn*. Die aufzutragende Fl. wird von einer Walze mit erhaben gemustertem saugfähigem Überzug ohne Anwendung besonderen Druckes an die Bahn abgegeben. Eine Zeichnung erläutert die App. u. das Verf. (D. R. P. 509 382 Kl. 55f vom 10/10. 1924, ausg. 8/10. 1930.) M. F. MÜLLER.

Richard Kastner und Herbert Schmolka, Steyrermühl, Österreich, *Verfahren zum Entwässern von Pappen durch Pressen* eines durch durchbrochene Einlagen unterteilten Stapels der zu entwässernden Pappen. Als Einlagen dienen flach gewalzte Drahtsiebe, die paarweise mit dazwischenliegenden glatten Vollblechen angeordnet sind. Dem Pappenstapel wird auf elektr. Wege innerhalb der Presse unter Benutzung der die einzelnen Schichten des Stapels begrenzenden Siebe oder Vollbleche oder beider zusammen als Elektroden Wärme zugeführt. Mehrere Abbildungen erläutern die Einrichtung. (D. R. P. 509 455 Kl. 55d vom 21/6. 1927, ausg. 8/10. 1930. Oe. Prior. 29/1. u. 18/3. 1927.)
M. F. MÜLLER.

Max Grunbaum, New York, V. St. A., *Gegen Insekten-, Bakterien und -Pilzangriff geschützte Pappen und Papiere*, insbesondere Tapeten, gek. durch den Zusatz einer Chinabase, wie Chinin, Chinidin, Cinchonidin u. besonders Cinchonin. Die betreffende Substanz wird am besten der Pülpe zugesetzt. (A. P. 1 746 648 vom 8/5. 1928, ausg. 11/2. 1930.)
SARRÉ.

A./S. Raoul Pictet und F. Tharaldsen, Oslo, Norwegen, *Herstellung von Zellstoff*. (Can. P. 279 430 vom 2/6. 1926, ausg. 17/4. 1928. — C. 1926. II. 1602 [E. P. 252 344].)
M. F. MÜLLER.

Leon Lilienfeld, Österreich, *Verfahren zur Veredelung pflanzlicher Faserstoffe*. Auf den zu veredelnden Faserstoff wird ein Cellulosederiv., aus welchem Cellulose regenerierbar ist, z. B. Viscose, oder eine Cellulose, aus welcher Cellulose ausfällbar ist, aufgebracht, die Regenerierung bzw. Ausfällung der Cellulose bewirkt u. der Faserstoff mit einem Schrumpfungsmittel behandelt. Als letztere sind besonders Ätzalkalien u. Alkalisulfide geeignet. Die Regenerierung bzw. Ausfällung der Cellulose kann mit Säuren oder einem Gemisch dieser mit anorgan. Salzen oder organ. Substanzen erfolgen. Die Behandlung mit dem Schrumpfungsmittel kann vor oder nach der Regenerierung bzw. Ausfällung der Cellulose erfolgen, oder auch gleichzeitig mit ihr. Wählt man als Schrumpfungsmittel einen Stoff, welcher gleichzeitig auf Viscose oder Cellulose, koagulierend bzw. fällend wirkt (h. Ätzalkali- oder Alkalisulfidlsg., starke Mineralsäuren, starke h. ZnCl₂-Lsg. u. a.), so wird eine Operation gespart. Falls der veredelnde Überzug Hohlräume oder Blasen aufweisen soll, verleiht man der Viscose bzw. Cellulose, ein Gas ein oder einen Stoff, der durch geeignete Maßnahmen Gasentw. bewirkt. (F. P. 676 764 vom 15/6. 1929, ausg. 27/2. 1930. Oe. Prior. 16/6. 1928.)
BEIERSDORF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Spinnbad zum Füllen von Fasern, Bündchen u. dgl. aus Viscose ohne Reifegrade*. (Oe. P. 119 028 vom 29/1. 1929, ausg. 25/9. 1930. — C. 1930. I. 1074 [F. P. 669 860].)
ENGEROFF.

Erste Oesterreichische Glanzstoff-Fabrik Akt.-Ges., St. Pölten, *Verfahren zur Aufrechterhaltung der Zusammensetzung von Viscosefällbädern*. (Oe. P. 119 024 vom 3/12. 1928, ausg. 25/9. 1930. D. Prior. 15/12. 1927. — C. 1930. I. 463 [F. P. 665 645].)
ENGEROFF.

Henry Dreyfus und British Celanese Ltd., England, *Verfahren zur Regelung des Glanzes beim Trockenspinnen von Celluloseester- oder ätherseide*. (F. P. 681 806 vom 16/9. 1929, ausg. 20/5. 1930. E. Prior. 6/10. 1928. — C. 1930. II. 1305 [E. P. 327 740].)
ENGEROFF.

Celanes Corporation of America, Delaware, übert. von: **C. Dreyfus**, New York, und **William Whitehead**, Cumberland, Maryland, V. St. A., *Spinnröden*. (A. P. 1 778 969 vom 8/9. 1928, ausg. 26/8. 1930. — C. 1930. I. 3379 [E. P. 318 631].) ENG.

John Edward Thornton, England, *Sprechmaschinenplatte*, bestehend aus einer Cellophan-schicht, in deren gehärtete Oberfläche die Schallaufzeichnungen eingegraben sind. Die Aufzeichnungen können auch auf beiden Seiten der Schicht aufgebracht sein. Es können auch mehrere dünne Cellophanfolien zusammengeklebt werden. Dem Cellophan können Füllmittel, wie Gummi u. Harz oder auch Farben, Pigmente u. Erdalkalimetalle einverleibt werden. (E. P. 326 765 vom 14/12. 1928, ausg. 17/4. 1930.) GROTE.

John Edward Thornton, England, *Sprechmaschinenplatte*. Eine Cellophanfolie mit Schallaufzeichnungen ist auf einer oder auf beiden Seiten eines Papierträgers befestigt. (E. P. 326 766 vom 14/12. 1928, ausg. 17/4. 1930. Zus. zu E. P. 326 765; vorst. Ref.) GROTE.

John Edward Thornton, England, *Sprechmaschinenplatte*. Ein Träger aus dickem Papier wird auf der einen Seite mit einer Lsg. xanthogensaurer Cellulose imprägniert, die durch ein Fällungsmittel in regenerierte Cellulose umgewandelt wird. Auf die Cellulose wird die Lautschrift eingepreßt. Es können auch zwei Papierträger zusammengefügt u. auf beiden imprägnierten Außenseiten mit der Lautschrift versehen werden. Der Cellulose-lsg. können auch Füllmittel, wie Gummi, Harz oder Schellack, oder auch Farbpigmente einverleibt werden. (E. P. 327 134 vom 15/12. 1928, ausg. 24/4. 1930. Zus. zu E. P. 326 765; vorst. Ref.) GROTE.

John Edward Thornton, England, *Sprechmaschinenplatte*. Auf Gewebe, wie Seide oder Leinwand, wird auf einer oder beiden Seiten eine Cellophanfolie, in welche die Lautschrift eingegraben ist, befestigt. Das Cellophan wird auf der Außenfläche gehärtet. (E. P. 327 135 vom 17/12. 1928, ausg. 24/4. 1930. Zus. zu E. P. 326 765; vorst. Ref.) GROTE.

John Edward Thornton, England, *Sprechmaschinenplatte*. Eine Cellophanfolie mit Schallaufzeichnungen ist auf einer oder beiden Seiten eines biegsamen Trägers aus Gewebestoff aufgeklebt. Auf dem Träger können vorher Bilder oder sonstige Aufzeichnungen aufgedruckt sein. (E. P. 328 252 vom 18/1. 1929, ausg. 22/5. 1930. Zus. zu E. P. 326 765; vorst. Ref.) GROTE.

N. M. Bernadski, U. S. S. R., *Herstellung von plastischen Kunstmassen aus Casein, pflanzlichen Proteinen und Kupferammoniakcellulose*, dad. gek., daß man als pflanzliche Proteine enthaltende Stoffe die entölte Rückstände der Ölextraktion oder -pressung verwendet. Die Kunstmassen werden, gegebenenfalls unter Zusatz von Kalk, Asphalt oder Kolophonium, gestampft oder h. gepreßt. (Russ. P. 7810 vom 18/8. 1923, ausg. 23/2. 1929.) RICHTER.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Walter Fuchs, *Chemische Untersuchungen über anaerob zersetzte Hölzer*. Vf. bestimmte in mehreren Proben anaerob zersetzten Stamm- u. Wurzelholzes aus einem alluvialen Waldmoor die Einzelbestandteile u. fand dabei durchgehend das Verhältnis Lignin: Cellulose, das in rezentem Holz 1:2 beträgt, mindestens 7:2, meist noch stärker, bis zu etwa 18:2 zugunsten des Lignins verschoben. Daraus schließt er, „daß auch bei der anaeroben Zers. der Hölzer die Cellulose allmählich verschwinden ist, während das Lignin sich anreichert hat.“ (Brennstoff-Chem. 11. 352—54. 1/9. 1930. Mülheim-Ruhr, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.) BÖRNSTEIN.

Th. Lange, *Oberschlesische Sporenkohle*. Die durch zahlreiche Mikrophotographien von Einzelheiten unterstützte petrograph. sowie die chem. Unters. ergibt, daß die ober-schles. Sporenkohle als einwandfrei umrissene Varietät der Mattkohle aufzufassen ist. Ihre chem. Eigg. sind die der Sporen überhaupt, d. h. die des fossilen Cutins. (Kohle u. Erz 27. 563—68. 12/9. 1930. Beuthen [O.-S.], Hohenzollerngrube.) BÖRNST.

E. Hoffmann und **H. Kirchberg**, *Harzvorkommen in der Ruhrkohle*. Vf. gibt Abbildung u. Beschreibung einer Anzahl von Kohlenproben von der Zeche Brassert bei Marl in Westfalen, in denen Harzeinschlüsse enthalten sind, in denen wiederum zum Teil Reste von Faserkohlen sich vorfinden. Er gründet darauf Überlegungen zur Erklärung der Entstehung dieser Einschlüsse u. der Streifenkohle, wobei auch kolloidale Erscheinungen mitgewirkt haben mögen. (Brennstoff-Chem. 11. 389—94. 1/10. 1930. Berlin.) BÖRNSTEIN.

Sadao Iki, *Beobachtungen über das Verhalten der Kohlen während der Verkokung.* Teil I. *Änderung der Absorptionsfähigkeit der Kohlen für Feuchtigkeit durch die Verkokung.* Proben von japan. Anthraciten, bituminösen Steinkohlen u. Braunkohlen wurden fein gepulvert u. je 15 Min. bei Temp. von 100—1000° (je um 100° steigend) verkocht u. die so erhaltenen Kokse sowie Holzkohle in feinpulvrigem Zustande auf ihre Absorptionsfähigkeit für Feuchtigkeit untersucht. Es ergab sich: Die Absorptionsfähigkeit fällt mit steigender Verkokungstemp. bis zu 400° bei Steinkohlen, bis 600 bis 700° bei Braunkohlen; darüber steigt sie bis 700—800° Verkokungstemp. bei stark backenden Steinkohlen u. bis 1000° bei schwächer backenden Steinkohlen, Anthracit u. Braunkohlen. Das Verhältnis zwischen W.-Absorption u. Verkokungstemp. ist bei Holzkohle nahezu gleich dem der Mineralkohlen, besonders der geringwertigen Braunkohle, es besteht eine enge Beziehung zwischen der W.-Absorptionsfähigkeit des Kokses u. der Backfähigkeit der ursprünglichen Kohle; je höher letztere, desto geringer ist erstere; bei Vergleich der W.-Absorptionsfähigkeit verschiedener Kohlen zeigt sich im allgemeinen mit wachsendem Verkokungsgrade eine Abnahme der W.-Absorption, also von Retortenkohle zu Hochofenkoks, Gaskoks, Coalit, Holzkohle u. A-Kohle. Innerhalb der gleichen Koksprobe wird Feuchtigkeit von den glänzenden u. harten Teilen, die durch Zers. des Bitumens entstanden scheinen, weniger gut aufgenommen als von den matten u. porösen Teilen. So ist die Feuchtigkeitsabsorption von Koks u. anderen Kohlenarten ein wichtiges Mittel, sie nach Herkunft, Verkokungstemp. u. Eigg. zu unterscheiden. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 320 b—21 b. Aug. 1930. Tobata, Japan, Dept. of Applied Chemistry, Meiji College of Technology.)

BÖRNSTEIN.

Sadao Iki, *Beobachtungen über das Verhalten der Kohlen während der Verkokung.* Teil II. *Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Kohlen durch die Verkokung.* Vf. hat früher auf die Wichtigkeit der elektr. Leitfähigkeit zur Best. des Verkokungsgrades u. Unters. von Koks u. Kohle hingewiesen u. gibt nun die Ergebnisse seiner nach SINKINSON ausgeführten Verss. in dieser Richtung mit den in voriger Arbeit (s. oben) beschriebenen Koksproben: Die elektr. Leitfähigkeit der Steinkohlen wächst durch die Verkokung von 400° rasch bis 700° u. bleibt dann bis 1000° nahezu konstant; Holz verhält sich nahezu ebenso wie die Mineralkohlen, besonders wie geringere Braunkohlen; Koks aus stärker backender Steinkohle zeigt bessere Leitfähigkeit, als der aus schwächer backender, daher scheint das Verkokungsprod. des Bitumens besser zu leiten, als die anderen Bestandteile; bei der Messung der elektr. Leitfähigkeit verschiedener Kohlenarten ergab sich ein Anwachsen dieser Eig. mit fortschreitendem Verkokungsgrad, also eine Abnahme vom Graphit über Retortenkohle, Hochofenkoks, Gaskoks, Coalit; in der gleichen Probe von Retortenkohle oder Hochofenkoks haben die glänzenden u. harten Teile, die aus der Zers. des Bitumens herzurühren scheinen, bessere Leitfähigkeit als die matten u. weichen, so daß der Verkokungsgrad von Coalit, Holzkohle u. A-Kohle aus dem Grad der elektr. Leitfähigkeit erkannt werden kann. Die elektr. Leitfähigkeit ist also verschieden je nach Verkokungstemp., Zeit u. Zus. der ursprünglichen Kohle u. kann zur Beurteilung des Verkokungsprozesses sowie zur Unters. von Koks u. Kohle dienen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 321 b—22 b. Aug. 1930. Tolata, Japan, Dept. of Applied Chemistry, Meiji College of Technology.)

BÖRNSTEIN.

Sadao Iki, *Beobachtungen über das Verhalten der Kohlen während der Verkokung.* Teil III. *Änderung der Zusammensetzung der Kohlen durch die Verkokung.* Die Unters. der oben (s. die vorigen beiden Reff.) beschriebenen Kohlenproben durch Immediat-Analyse, Bzl.-Extraktion von Bitumen A, Bzl.-A.-Extraktion von Bitumen B u. Alkali-Extraktion der Huminsubstanzen führte zu folgenden Schlüssen: Die Änderungen im Geh. an flüchtigen Substanzen u. fixem C sind erst bei 400—500° merklich, werden größer von 500° an u. bei etwa 700° konstant; geringere Kohlen setzen die Änderungen bis zu höheren Temp. fort, als bituminöse; die Immediat-Analyse läßt erkennen, daß die flüchtigen Substanzen mit vorschreitender Verkokung abnehmen; bei Retortenkohle u. Hochofenkoks sind die glänzenden Partien ärmer an flüchtigen Bestandteilen, als die matten, bei Coalit, Holzkohle u. A-Kohle läßt sich der Verkokungsgrad nach dem Geh. an flüchtigen Bestandteilen beurteilen; Erhitzung der Kohlen auf 400° steigert den Geh. an Bitumen A u. B bei gut backenden Kohlen u. vermindert ihn bei schlecht backenden u. geringeren Kohlen, aber in allen Fällen werden die Bitumina durch Erhitzen leichter extrahierbar, bei ca. 500° verschwindet fast alles Bitumen; der Geh. an Huminverb. in Braunkohlen vermindert sich durch Erhitzen u. wird

bei 600° nahezu gleich Null. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 322 b—23 b. Aug. 1930.)

BÖRNSTEIN.

C. Staemmler, *Versuche zur Erzeugung von festem Koks bei der Schwelung von Braunkohle unter Teerzusatz*. In Anlehnung an Verss. mit Steinkohle von FISCHER, PRANSCHKE u. SUSTMANN (C. 1930. I. 2995) versucht Vf., die Qualität von Koks aus Braunkohle durch Zusatz der gleichen Menge eines Braunkohlengeneratorsteers zu verbessern. Der erhaltene Halbkoks unterscheidet sich nur unwesentlich von dem ohne Teerzusatz erhaltenen. Wird der Teer vor dem Zusatz 3—9 Stdn. mit oder ohne Verwendung von Katalysatoren (MnO₂, PbO₂, KOH) mit Luft bei Wasserbadtemp. oder 150° oxydiert, dann läßt sich in einigen Fällen, insbesondere bei Verwendung von Teeren mit Katalysatorzusatz, ein gut verbackener u. ziemlich bruchfester Koks erhalten. Die Verbesserung steht jedoch in keinem Verhältnis zu den Mehrkosten. Ein mit 10% S-Zusatz eingedickter Teer als Zusatz ergibt keinen brauchbaren Koks. (Brennstoff-Chem. 11. 413—14. 15/10. 1930. Leipzig.)

R. K. MÜLLER.

Benito A. Buylla, *Studien über asturische Kohlen*. III. Mitt. *Verjüngung einer Gaskohle*. (II. vgl. C. 1930. II. 845.) Es werden an einer Gaskohle der Zeche Nicolasa die folgenden Bestst. ausgeführt: Feuchtigkeit, flüchtige Bestandteile, Asche, Koks. Ferner wurde die Elementaranalyse durchgeführt (Best. von C, H, N, S, O u. Asche). Außerdem wurde die Dest. bei höchstens 520° vorgenommen u. die Menge der entstandenen Prodd. (W., Primärteer, Semi-Koks u. Gas) bestimmt u. das entstandene Gas analysiert. Ebendieselben Unterss. wurden an derselben Kohle ausgeführt, nachdem sie einem Berginisationsprozeß unterzogen worden war. Es wurde auch die Zus. der bei der Berginisation entstandenen Gase ermittelt. Man erhält bei der Berginisation 22,2% der Kohle als Öl. Der feste Rückstand ist kein gewöhnlicher Berginisationskoks, sondern eine sehr gute Kohle, mit wenig flüchtigen Stoffen u. herabgesetztem Geh. an festem Bitumen, aber entsprechend reicher an dem fl. Bitumen von FISCHER (vgl. C. 1925. II. 1642), außerdem ist er zur Herst. von metallurg. Koks besonders geeignet. Bei seiner Tieftemp.-Verkokung erhält man beträchtlich mehr Primärteer als aus der ursprünglichen Kohle. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 28. 959—66. 15/8. 1930. Oviedo, Univ., Kohleninst.)

WILLSTAEDT.

H. Greger, *Verbesserungsmöglichkeiten in der Produktion von Holzkohle-Ersatzstoffen aus Kohle*. Vortrag. Die Bedingungen für die Bldg. eines festen, dichten u. freibrennenden Halbkokes werden erörtert. Geeignete Mischung von backender u. nichtbackender Kohle unter Zusatz von alkal. Stoffen zur Absorption des SO₂, Feinheitsgrad der Kohle, Geschwindigkeit des Anheizens beim Verkokungsprozeß als wichtige Faktoren werden genannt. Zusatz von Na-Phenolat als Bindemittel u. Alkali für die SO₂-Bindung wird vom Vf. vorgeschlagen. (Journ. Fuel Soc. Japan 9. 57—67. Juli 1930.)

LOEB.

Kenji Fujimura, *Extraktionsversuch der Miikekohle*. Im Vakuum getrocknete Miikekohle wurde erst mit Tetralin, dann mit Phenol erschöpfend extrahiert. Die Menge an Extrakt betrug im ersteren Falle 31,55%, im letzteren 11,29%. Es wurden die Gehh. der beiden Extrakte an flüchtiger Substanz, Koksausbeute, fixem C, Asche u. S bestimmt. Die Kohle hatte durch die Tetralinbehandlung einen Teil der Backfähigkeit eingebüßt, nach der Phenolextraktion gab sie nur noch teilweise sandförmigen Koks. Die Backfähigkeit des Gemisches von Rückstand u. Tetralinextrakt war der ursprünglichen Kohle ähnlich. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 201 B bis 202 B. Juni 1930.)

BÖRNSTEIN.

Horst Brückner, *Die Katalyse und ihre Anwendung auf brennstoffchemische Verfahren*. Es werden die Erfolge besprochen, die bei der Verwertung der Koksofengase durch Verwendung katalyt. Verf. erreicht sind, u. besonders die Vorteile hervorgehoben, die durch Verwendung von Mehrstoffkatalysatoren erreicht werden können. (Brennstoff-Chem. 11. 358—59. 1/9. 1930.)

BÖRNSTEIN.

Étienne Audibert und André Raineau, *Untersuchung des chemischen Gleichgewichts zwischen Methanol, Kohlenoxyd und Wasserstoff*. (Vgl. C. 1929. II. 2529.) Neben der Rk. 1. $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ läuft nach den Verss. der Vff. stets einher die Rk. 2. $2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{CH}_4$, bei längerer Vers.-Dauer tritt auch W.-Dampf auf entweder aus der Rk. 3. $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ oder 4. $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$. Von einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit an ändert deren Verminderung die aus den Partialdrucken von Methanol, CO u. H₂ berechneten Gleichgewichtskonstanten der Rk. 1 nicht mehr. Aus Verss. mit verschiedenen Katalysatoren haben Vff. die Gleichgewichtskonstanten K_p bei Temp. zwischen 275 u. 450° bestimmt, u.

stellen die Änderung der $\log^{10} K_p$ mit der Temp. graph. u. tabellar. dar ($\log^{10} K_p = 1,433$ bei 100° , $4,399$ bei 300° , $6,277$ bei 500°). (Ann. Office Nat. Combustibles liquides 5. 455—61. Mai/Juni 1930.) R. K. MÜLLER.

—, *Methanolsynthese aus als Nebenprodukt anfallenden Gasen*. Beschreibung der Methanolfabrikation in den Anlagen der Commercial Solvents Corp. in Peoria (Ill.). (Chem. metallurg. Engin. 37. 548—49. Sept. 1930.) R. K. MÜLLER.

H. I. Waterman und A. J. Tulleners, *Über die Bildung von Benzin und Teer aus Äthylen durch Erhitzen bei gewöhnlichem Druck ohne Katalysatoren*. Vff. leiteten C_2H_4 -Gas mit einer Geschwindigkeit von ca. 1 g je Min. durch ein elektr. geheiztes Quarzrohr u. bestimmten die Ausbeuten an Leichtöl, sowie dessen Bromzahl, Teer u. Kohle bei Temp. zwischen 600 u. 900° . Leichtöl entstand in meßbaren Mengen erst bei 650° mit $9,1\%$, stieg bis 800° auf $12,9\%$, um bei 900° wieder auf $7,1\%$ zu fallen. Für Teer waren die Ausbeuten: $0,6\%$ bei 650° , $24,4\%$ bei 800° , 0% bei 900° ; für Kohle: $0,35\%$ bei 700° , $58,7\%$ bei 900° , u. die Br-Zahl des Leichtöls fiel von 123 bei 650° auf 0 bei 900° ; es enthielt größere Mengen Bzl. (Brennstoff-Chem. 11. 337—40. 15/8. 1930. Delft, Lab. f. chem. Technologie d. Techn. Hochschule.) BÖRNSTEIN.

G. Weißenberger, *Das Tetralinverfahren zur Reinigung und Erhaltung des Rohrnetzes*. Durch geringe Zugabe von Tetralin zum Leuchtgas kann das Rohrinnere des Gasrohrnetzes leicht von Schmutz, Teer u. Naphthalin gereinigt werden. Das Tetralin wird dem Gas durch Kaltvernebelung oder Verdampfung zugeführt. (Petroleum 26. 855—57. 13/8. 1930.) LOEB.

H. Hollings, S. Pexton und R. Chaplin, *Die Gewinnung von Benzol aus Leuchtgas mit besonderer Berücksichtigung der Verwendung aktiver Kohle*. Ausführlichere Darst. des bereits (C. 1930. I. 1251) beschriebenen Verf. mit Diskussion. (Trans. Institution chem. Engineers 7. 85—107. 1929.) R. K. MÜLLER.

Ryohei Oda, *Untersuchungen über Lignite*. I. *Analyse der Lignite von verschiedenem Inkohlungsgrad*. Vff. analysierte drei Proben japan. Lignite, u. zwar je eines jüngeren, mittelalten u. älteren. Er fand in den — W.- u. aschehaltigen — Proben 5,65 resp. 34,20 resp. 2,19% Huminsäure, 19,65 resp. 9,21 resp. 2,20% Cellulose, 56,90, —, —% Lignin (nach SCHMIDT), 4,12, 1,92%, Spur Lignin (nach KARRER), u. —, 19,09, 47,52% Humin u. Humuskohle, Zahlen, die für die Lignintheorie der Kohlenbildg. sprechen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 302 B—04 B. Aug. 1930. Kyoto, Kaiserl. Univ.) BÖRNSTEIN.

Ryohei Oda, *Untersuchungen über Lignite*. II. *Eigenschaften und Zusammensetzung der Huminsäure*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. isolierte aus mittelaltem japan. Lignit (siehe das vorige Ref.) die Huminsäure u. beobachtete an ihr stark saure Eigg., z. B. Zerlegung von $CaCO_3$ u. $Ca(C_2H_3O_2)_2$, sowie J-Abscheidung aus KJ u. Red. von FEHLINGS Lsg. Nach erschöpfender Methylierung mit CH_3O u. HCl, dann mit Diazomethan wurde ein CH_3O -Geh. von $12,06\%$ (vorher $1,20\%$) festgestellt, u. nach Best. des Ester- OCH_3 nach FELLEBERG $1,87\%$ OH- u. $11,70\%$ CO_2H -Gruppe im Mol. der Huminsäure errechnet. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 304 B—05 B. Aug. 1930. Kyoto, Kaiserl. Univ.) BÖRNSTEIN.

M. Freund und E. Becker, *Über den Selbstcarburierungsvorgang von Industriegasen aus Braunkohle*. Zur Unters. der Selbstcarburierung von Industriegasen mit Braunkohlenprodd. stellten Vff. Crackverss. mit Braunkohlengeneratorsteer u. -pech in einem entsprechenden Laboratoriumsapp. an, aus denen sich ergibt, daß eine Cracktemp. von 750 — 800° zu den besten Ergebnissen bzgl. Wirkungsgrad der Vergasung u. Verbesserung des Heizwertes führt. Die Zus. des Gases wird, wie es scheint, in erster Linie von der Temp. der Vergasung, weniger von der Art des Rohmaterials oder der Höhe des Betriebsdrucks bestimmt. (Brennstoff-Chem. 11. 335—37. 15/8. 1930. Budapest.) BÖRNSTEIN.

F. v. Hessert, *Zur Kenntnis der Phenole des Braunkohlenteers*. Vff. hat „Fresol“, das aus rohem Braunkohlenteer durch Behandlung mit Methyl- oder Äthylalkohol erhaltene Phenolgemisch (mit ca. 25% Neutralölen) dest., durch Lösen der Fraktion 90 bis 160° (12 mm) in Alkali die Phenole von den Neutralölen getrennt u. die alk. Lsg. der Luftoxydation ausgesetzt, wodurch ungesätt. Verb., mehrwertige Phenole etc. entfernt wurden. Die durch Säure ausgefällten, nun luftbeständigen einwertigen Phenole wurden sorgfältig fraktioniert u. in KOH-Lsg. mit feingepulvertem K-Pyrosulfat in die Schwefelsäureester verwandelt, dann deren K-Salze mit A. ausgeschieden u. gereinigt. Diese gut kristallisierenden, weißen arylschwefelsauren Phenole ließen sich durch $KMnO_4$ unter Oxydation auch der längeren Seitenketten in die CO_2H -Gruppe, in

aromat. Oxyssäuren überführen, die leicht getrennt u. identifiziert werden konnten, u. Schlüsse auf die zugrunde liegenden Phenole erlaubten. (Ztschr. angew. Chem. 43. 771—74. 30/8. 1930. Berlin, Techn. Hochschule.) BÖRNSTEIN.

Franz Fischer, *Neuere Anschauungen über die Entstehung von Erdöl*. Vf. bespricht die neueren Forschungsergebnisse u. Anschauungen bzgl. der Entstehung des Erdöls, u. kommt dabei zu dem Schlusse, daß die verschiedenen KW-stoffsynthesen, sowie die Kohlenverflüssigung durch Hydrierung nicht als Grundlagen für Hypothesen dienen können, die mehr Wahrscheinlichkeit für sich haben, als die ENGLER-HÖFERSche Theorie. Dagegen erscheinen die von TAYLOR hervorgehobenen Beziehungen bestimmt zusammengesetzter mineral. Deckschichten zu den darunter sich vollziehenden Zers. organ. Reste als bedeutsam für die Entw. der Theorie der Erdölbldg. (Brennstoff-Chem. 11. 354—58. 1/9. 1930.) BÖRNSTEIN.

J. Takahashi, *Die moderne Theorie über die Entstehung des Petroleum*s. Vf. sieht die Bldg. des Petroleum als „Degelifikation“ an. Als Degelifikation wird die Kristallisation der anorgan. Bestandteile, besonders der Ca-Verbb., aus dem primär abgelagerten kolloidalen Gemisch organ.-anorgan. Bestandteile verstanden. (Journ. Fuel Soc. Japan 9. 67—71. Juli 1930.) LOEB.

Charles D. Miller, *Behandlung von Rohölemulsionen*. Die zur Trennung von Petroleumrohölemulsionen, meist W. in Ölemulsionen benutzte Apparatur wird beschrieben. (Oil Gas Journ. 29. Nr. 2. 34—35. 140. 29/5. 1930.) LOEB.

E. Holzmann und **St. von Pilat**, *Die Phenole des Erdöls*. Ungereinigte Naphthensäuren aus Destillaten eines Rohöls von Boryslaw liefern nach Abtrennung der Naphthensäuren mit Sodalsg., Extraktion mit Ä. u. weiterer Trennung mit NaOH u. Ä. 24,7% Phenole. Phenol selbst ist in den Dest.-Wässern nicht vorhanden. In dem Phenolgemisch werden nach verschiedenen bekannten Trennungs- u. Best.-Methoden alle 3 Kresole, ferner 1,3,5- u. 1,3,4-Xylenol u. β -Naphthol isoliert u. die Anwesenheit von 1,2,4-Xylenol u. von Phenolen mit 3 Methylgruppen (Mesitolderivv.) wahrscheinlich gemacht. Verbb. des Phenoltypus mit längeren Seitenketten u. solche mit Methoxygruppen scheinen nicht vorzuliegen. Die Phenole können im Gegensatz zu den Naphthensäuren auch in den Rohölen nachgewiesen werden. (Brennstoff-Chem. 11. 409—13. 15/10. 1930. Lemberg, Techn. Hochsch., Lab. f. Petroleumtechnologie.) R. K. MÜLLER.

A. Ssachanen und **R. Wirabianz**, *Die chemische Zusammensetzung der Erdöle der U. S. S. R.* (Petroleum 25. 867—92. 26/6. 1929.) LOEB.

R. T. Haslam und **R. P. Russell**, *Die große Bedeutung der Hydrierung für die Erdölverarbeitung*. Ein Bericht über Ergebnisse der dreijährigen gemeinschaftlichen Arbeit der STANDARD OIL DEVELOPMENT Co. u. der I. G. FARBENINDUSTRIE in den Hochdrucklaboratorien zu Baton Rouge, La. Die entwickelten Verf. bedeuten mehr als eine Anlagerung von H₂ an Kohle oder Erdöl, es ergab sich ein Verarbeitungsverf. unter Verwendung von H₂, daß zur vielseitigsten Anwendung in der Erdölindustrie geeignet ist. Das Verf. vollzieht sich im wesentlichen in der Weise, daß das Rohgut mit einer entsprechenden Menge H₂ in einem Rk.-Gefäß bei hoher Temp. u. 3000 Pfund Druck (211 at) in Ggw. von Katalysatoren behandelt wird, in manchen Fällen erfolgt die Behandlung stufenweise erst in fl. u. dann in Gasphase. Folgende Anwendungsarten werden beschrieben u. durch Tabellen veranschaulicht: 1. Umwandlung von Raffinationsrückständen in Gasolin u. Gasöl, 2. Verbesserung minderwertiger Schmieröldestillate, 3. Herst. guter Leuchtöle, 4. Behandlung von Rohbenzin zwecks Entfernung von S u. Gum, 5. Herst. beständiger, wenig klopfender Gasoline. Zusammenfassend wird gesagt: 1. Dies angewandte Hydrierungsverf. unterscheidet sich von SABATIERS Verf. durch hohen Druck, durch Anwendung von nicht gereinigtem H₂, durch Katalysatoren, die gegen S widerstandsfähig sind, u. durch Einhaltung höherer Temp. 2. Es wurden Dauerverss. in techn. Maßstab von 6—8 Monaten durchgeführt, ohne Bldg. von Koks oder Teer. Der 90%-Punkt oder der Endsiedepunkt des Prod. lag dabei dauernd niedriger als der des Rohgutes. 3. S wird weitgehend in fl. Phase bis auf 60 bis 70%, in Dampfphase bis auf 80—99% entfernt. 4. Asphalt. Rückstände aller Art werden in Destillate frei von Asphalt u. S-mit volumetrisch Ausbeuten von mehr als 100% verwandelt. 5. Aus gemischtbas. Rohölen lassen sich hoch paraffinartige Gasöle, Leuchtöle u. Schmieröle herstellen. Andererseits lassen sich aus paraffinbas. Rohölen an Aromaten reiche Prodd., z. B. ein Gasolin mit hohem Antiklopfwert, herstellen usw. 6. Die oben aufgeführten 5 Anwendungsarten zeigen die Vielseitigkeit des Verf. 7. Dem hohen Preis des angewandten komprimierten H₂ steht gegenüber die Anpassungsfähigkeit des Verf., die Qualität der Prodd., die Möglichkeit der Verwertung billiger Roh-

öle usw. Die Hydrierung ist eine Ergänzung der derzeitigen Verarbeitungsverf.; sobald die Überproduktion nachläßt, kann sie diese verdrängen. (National Petroleum News 22. Nr. 40. 58—59. 62. 64. 68. 69. 72—74. 1/10. 1930. Standard Oil Development Co. u. Hydro Engineering and Chemical Co.)

NAPHTALI.

I. N. Beall, *Die Hydrierung von Mineralölen*. Die Grundlagen für die Ausbeuterechnung beim Cracken u. beim Hydrieren werden gegeben. Noch höhere Ausbeuten an fl. Brennstoffen als beim Hydrieren mit H₂ ergeben sich beim Hydrieren mit W.-Dampf, wenn man mittels Katalysatoren die Wassergask. mit der Hydrierung kombiniert, so daß O-haltige Gemische entstehen, ähnlich dem Synthol usw. Hydrierende Gasmische liefert auch die therm. Zers. der leichten KW-stoffe aus Naturgas. Einige Verf. dieser Art werden kurz beschrieben. Weitere Einzelheiten im Original. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 9. 147—48. 150. 154. 158. 160. Okt. 1930.)

NAPHTALI.

Josef Ždárský, *Übersicht über Fortschritte in Brennstoffen, Ölen und Fetten für Kraftfahrzeuge*. Vortrag. (Chemický Obzor 5. 206—08. 31/8. 1930.) MAUTNER.

Walter Fuchs, *Über die analytische Charakteristik der Kohlen*. Vf. führt zur genaueren Charakterisierung einer Kohlenart neben den bisher gebräuchlichen Methoden der Immediat- u. der Elementaranalyse die Zerlegungsanalyse u. die Kennzahlen-Best. ein. Davon umfaßt die Zerlegungs-Analyse die Best. des Gehalts an W., Asche, Bitumenstoffen, Huminen, Huminsäuren u. Humaten, für die brauchbare Methoden diskutiert werden. Die Kennzahlenbest. bezieht sich auf die vorhandenen Atomgruppen durch Feststellung der in Betracht kommenden speziellen C-, O-, H-(N)-Funktionen. Das wird im einzelnen eingehend erläutert. (Brennstoff-Chem. 11. 332—34. 15/8. 1930. Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.)

BÖRNSTEIN.

A. C. Fieldner, J. D. Davis und D. A. Reynolds, *Eigenschaften amerikanischer Kohlen bzgl. der Erzeugung von Gas, Koks und Nebenprodukten und ihre Bestimmung*. (Vgl. C. 1930. II. 1928.) Beschreibung einer Apparatur u. Methode zur Best. der Bigg. von Kohle für die Erzeugung von Gas, Koks u. Nebenprodd. bei von 500—1100° steigenden Verkokungstemp. Vorteile: 1. Übereinstimmung der Ergebnisse (außer für NH₃) mit der Praxis ohne Verwendung von Korrektionsfaktoren. 2. Einfluß der Verkokungstemp. auf Ergebnisse u. Beschaffenheit der Prodd. durch den Wechsel von Tief- zu Hochtemp.-Verkokung nachgewiesen. 3. Vergleichsmöglichkeit verschiedener Kohlen u. des Einflusses wechselnder Faktoren auf einheitlicher Grundlage infolge genauer Kontrolle der Temp. u. der Verkokungsbedingungen. 4. Gasdichtigkeit u. einheitliche allseitige Erhitzung der autogen geschweißten Schmiedeeisencrorte. 5. Genügende Größe der Ladung für alle Bestst. u. Unterss. 6. Weitgehende Eignung der einheitlichen Methode für Konstitutionsforschung usw. 7. Best. des Verhältnisses von Backfähigkeit, Erweichungstemp. usw. zum Verkokungswert. 8. Prüfung der Zuverlässigkeit von Laboratoriumsunterss. mit kleinen Mengen. (Ind. engin. Chem. 22. 1113—23. Okt. 1930. Pittsburgh, Pa., Pittsburgh Experiment Station, U. S. Bureau of Mines.)

WOLFFRAM.

R. Kattwinkel, *Neue einfache Vorrichtung zur Feststellung der Erweichungszone der Steinkohlen*. Um die Vorgänge während der Erweichungszone u. der vorausgehenden Vorentgasungszone der Steinkohlen zu beobachten, sowie das Halbkoksausbringen resp. den Geh. an flüchtigen Urbestandteilen rasch zu ermitteln, erhitzt Vf. eine Kohlenprobe in Pulver- oder Brikkettform in einem Bergkristallröhrchen mit Gasableitung u. Schliffstopfen, das sich in der zentralen Aussparung eines dickwandigen Al-Zylinders befindet. Ein keilförmiger Ausschnitt im letzteren erlaubt die Beobachtung des Vorganges, ein isolierter, eiserner Wärmeschutzmantel mit Beobachtungsausschnitt bedeckt das Ganze. Während die Temp. über 250° hinaus langsam gesteigert wird, beobachtet man den Bitumenzersetzungspunkt, den Erweichungs- oder Schmelzpunkt u. den Erstarrungspunkt. Zwischen beiden letzteren liegt die Erweichungszone, innerhalb der backende Kohlen erweichen („plast.“ sind) u. blähen. Nach Feststellung des Erstarrungspunktes wird das geöffnete Röhrchen noch 10 Min. auf 520° erhitzt, danach durch Wägung der Koksrückstand bestimmt. Die erhaltenen Zahlen stimmen mit den in der Literatur vorhandenen gut überein. (Brennstoff-Chem. 11. 329—30. 15/8. 1930. Gelsenkirchen.) BÖRNSTEIN.

G. Agde und A. Winter, *Vergleichende Untersuchungen neuerer Verfahren zur Backfähigkeitsbestimmung von Steinkohlen*. Vorl. Mitt. Vf. bestimmte nach den Verf. von MEURICE-KATTWINKEL, MEURICE-GABINSKY u. MARSHALL-BIRD die Backfähigkeit verschiedener Mischungen von Fettkohle u. Anthracit. Dabei war das Ver-

hältnis der nach den verschiedenen Verff. erhaltenen Backfähigkeitszahlen zueinander für jede Kohle ein anderes, auch waren nicht alle Verff. für alle Kohlegemische verwendbar. Bei Kohlen mit sehr dünnfl. Schmelze ergaben sich keine brauchbaren Zahlen, weil der Sand zum Teil aussackt. Diese Entmischung des Systems Sand-Kohle im schmelzfl. Zustande der Kohle wird bei dem Verff. MARSHALL-BIRD durch die vorherige Pressung des Gemisches vermieden, daher ist dieses als das zuverlässigste zu betrachten. (Brennstoff-Chem. 11. 394—96. 1/10. 1930.) BÖRNSTEIN.

S. W. Parr und D. R. Mitchell, *Zerreißlichkeit von Mitteltemperaturkoks*. Bericht über die Prüfung der Zerreißlichkeit u. Bruchfestigkeit verschiedener Koksproben nach der Methode des A. S. T. M. u. U. S. Bureau of Mines. Analysen der Kohlen- u. Koksproben. Schrifttum. (Ind. engin. Chem. 22. 1134—35. Okt. 1930. Urbana, Ill., University of Illinois.) WOLFFRAM.

G. Stadnikow, *Über eine neue Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes und des Makroporenvolumens bei Koks und anderen porösen Körpern*. Vf. will das scheinbare spezif. Gewicht durch Best. des Makroporenvol. feststellen, aus dem dann auch das wahre spezif. Gewicht sich ableiten läßt, wenn das Vol. der Mikroporen des untersuchten porösen Körpers nicht relativ groß ist; doch ergibt sich das letztere aus der Differenz, wenn man das wahre spezif. Gewicht durch direkte Wägung in Pulverform bestimmt, durch dessen Vergleich mit dem nach obigem berechneten Werte. Zum Vers. wird ein Stück Koks mit leichtschmelzendem Paraffin nach genauer Vorschrift imprägniert, ein geeignetes Stückchen daraus sorgfältig ausgeschnitten, gewogen u. sein Vol. im Pyknometer mit W. bestimmt. Darauf wird es getrocknet, im Soxhletapp. mit Benzin (Kp. 70°) extrahiert, die Lsg. dest. u. das zurückbleibende Paraffin gewogen; durch Best. seines spezif. Gewichtes erhält man das Vol. des Paraffins. Wenn P_1 das Gewicht des (W. + Pyknometer) bei t^0 , P_2 das Gewicht des paraffinierten Koksstückes, P_3 das Gewicht des (W. + Pyknometer + paraffin. Koksstück) bei t^0 , P_4^0 das Gewicht des verdrängten W. = $P_1 - (P_2 + P_3)$, s_p^0 das spezif. Gewicht des W. bei t^0 , ist das Vol. des paraffin. Koksstückes $V = P_4^0/s_p^0$, Q das Gewicht des extrahierten Paraffins, s_p das spezif. Gewicht des Paraffins, so erhält man für das Vol. der Makroporen: $V_1 = Q/s_p$, u. das wahre spezif. Gewicht des Kokes: $s_p = (P_2 - Q)/(V - V_1)$. (Brennstoff-Chem. 11. 330—31. 15/8. 1930. Moskau, Lab. f. Kohlenforschung.) BÖRNSTEIN.

D. J. W. Kreulen, *Neu ausgearbeitete Methode zur Bestimmung der Aktivität von Koks und die damit erhaltenen Ergebnisse*. (Vgl. C. 1930. II. 2340.) Vf. berichtet über die von ihm erprobte neue Methode zur Ermittlung der Aktivität von Koks auf Grund gravimetr. Best. der je Einheit der Oberfläche unter genau festgelegten Bedingungen gebildeten CO₂-Menge unter Ausschaltung des Einflusses der Korngröße u. der Länge der Verbrennungsschiffchen. Charakterist. ist die Verwendung eines ohne Durchgang durch Fil. genau geregelten Luftstroms u. eines konstanten Vol. der zu prüfenden Substanz statt konstanten Gewichts. Zahlenmäßige Ergebnisse. (Chem. Weekbl. 27. 514—18. 6/9. 1930. Rotterdam, Lab. für Brennstoff- u. Öluntersuchung „Glückauf.“) WOLFFRAM.

O. G. Strieter, *Schnellprüfung von Asphalt*. Die Prüfung besteht in einer Über-treibung natürlicher Einww.: Licht einer Bogenlampe, Wassersprühen u. schnellem Temp.-Wechsel. (Bureau Standards Journ. Res. 5. 247—49. Aug. 1930. Asphalt Shingle and Roofing Inst.) SALMANG.

F. J. Nellensteyn und N. M. Roodenburg, *Die Oberflächenspannungs-Temperaturkurven der Asphaltbitumina und verwandter Produkte*. In Fortsetzung früherer Unters. (vgl. C. 1927. II. 1914) wurden die Oberflächenspannungen verschiedener Asphaltbitumina u. Peche für Bitumina u. Media in einem weiten Temp.-Gebiet bestimmt. Die Vers.-Ergebnisse sind graph. u. tabellar. dargestellt. Die verschiedenen Oberflächenspannungen der Asphaltbitumina u. Peche sind entscheidend für die Mischbarkeit beider Prodd. Beim Mischen werden die Micellen des Teers von dem Asphaltbitumen mit seiner viel niedrigeren Oberflächenspannung ausgeflockt. *Trinidad-Asphalt* muß sich wegen seiner etwas höheren Oberflächenspannung besser mischen als viele, besonders weichere Asphaltbitumina; bei Hartbitumina ist der Unterschied gering. Diese theoret. Schlüsse werden von der Praxis vollkommen bestätigt. (Kolloidchem. Beih. 31. 434—46. 1/10. 1930. Delft, Staatl. Prüfungsanstalt für den Straßenbau.) WRESCHNER.

W. v. Piotrowski und Josef Winkler, *Refraktometrische Untersuchung von Paraffinprodukten*. Unter Modifikation einer von WILSON u. WILKINS (C. 1924. I.

1881) beschriebenen Methode zur Best. von öligen Bestandteilen im Handelsparaffin wird ein Verf. beschrieben, das die genaue Best. des Ölgeh. in Handelsparaffin zur Aufgabe hat. Die Methode kann auch zur Betriebskontrolle von anderen paraffinhaltigen Prodd. benutzt werden. (Erdöl u. Teer 6. 447—48. 463—65. 25/9. 1930.) LOEB.

Ewald Pyhäälä, *Zur Bestimmung der schmirgelnden Bestandteile in den konsistenten Fetten*. Es wird eine Arbeitsweise beschrieben, um in konsistenten Fetten schmirgelnde Bestandteile zu bestimmen. (Petroleum 26. No. 39. Motorenbetrieb u. Maschinenschmier. 3. 3—4. 24/9. 1930.) LOEB.

E. Kres, *Über die Bestimmung von Phenolen (sauren Ölen) in Gas- und Schwelwässern*. Die Phenolbest. läßt sich durch Zusatz von CuSO_4 zu den Gas- u. Schwelwässern wesentlich verbessern u. verkürzen, denn in schwach schwefelsaurer Lsg. werden l. Sulfide, freier H_2S , Thiosulfat, $\text{NH}_4\text{-CNS}$, Ferrocyanwasserstoff u. Mercaptane dadurch gefällt, Alkohole, Olefine werden oxydiert, Polyoxybenzole in Komplexsalze übergeführt u. hydroaromat. Verbb. dehydriert (Ag-Salze reagieren ähnlich u. sind auch anwendbar). Es wird eine genaue Vorschritt zur Behandlung der Wasser mit CuSO_4 , darauf folgende Dest. u. Titration des Phenols im Destillat mit Br gegeben. (Brennstoff-Chem. 11. 369—71. 15/9. 1930. Hüls bei Recklinghausen, Lab. d. Gewerkschaft Auguste Viktoria.) BÖRNSTEIN.

W. Melzer, *Einige Fehlerquellen bei der Bestimmung des Siedepunktes resp. der Siedegrenzen von Handelsbenzolen nach der Methode von Krämer und Spilker*. Trotz der detaillierten Vorschrift von KRÄMER u. SPILKER haben sich bei den an verschiedenen Stellen ausgeführten Siedegrenzenbest. in den gleichen Bzl.-Proben Differenzen ergeben, die Vf. auf Unklarheiten in der Dest.-Geschwindigkeit u. Apparaturabweichungen in der Kühleranordnung zurückführt. Aus Verss. des Vfs. geht hervor, daß die Zählung der Tropfenzahl je 1 Sek. nicht immer der gleichen Menge ccm/Min. entspricht, u. daß eine Abweichung des Kühlrohrdurchmessers, sowie des einstellbaren Thermometers (um etwa 0,2°) Fehler — im letzteren Falle 0,5—0,8% — verursachen kann. Vf. wünscht Abstellung dieser Fehlerquellen bei einer künftigen Revision der Konventionsmethode. (Brennstoff-Chem. 11. 371—72. 15/9. 1930. Bremen.) BÖRNST.

Franz Reuter, Berlin, *Verfahren zur Zerlegung von Mineralgemischen in deren Bestandteile mittels Schwemmstrom*, bei dem das in einem Schwemmstrom geführte, weitgehend aufgeschlossene, feinkörnige Gut nach Gleichfälligkeit oder auf Grund besonderer physikal. Eigg. klassiert wird, dad. gek., daß die an sich bekannte, die Trennung vorbereitende Zerschlagung der Ballungen der festen Massenteilchen in der Trübe durch Schleudern gegen eine Prallfläche in der Weise durchgeführt wird, daß oberhalb eines Flüssigkeitsbades entweder die fertige Trübe in einem Strahl oder in mehreren Strahlen gegen eine mehr oder minder senkrecht stehende Prallwand geschleudert oder daß gegen das freifallende trockene Gut, oder auch mehr oder weniger vorgefeuchtete Gut ein Strahl W. gerichtet u. zur Sprengung der Bindungen gegen die Prallwand geführt wird, worauf der an der Prallfläche sich weitgehend in die Querrichtung auseinanderziehende Trübestrom in breiter Front in das Wasserbad einfällt, in welchem durch Anordnung eines Überlaufes oder auch durch Frischwasser eine oberflächliche Längsströmung erzeugt wird. — Es soll auf rein mechan. Wege eine vollständige u. billige Aussonderung u. Trennung erreicht werden. (D. R. P. 506 949 Kl. 1a vom 19/1. 1924, ausg. 15/9. 1930.) GEISLER.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Dispersionen*. Die zu dispergierenden Stoffe, insbesondere Asphalte werden mit dem Dispersionsmittel, wie Ton, Bentonit u. Silicate, in H_2O auf mechan. Wege, insbesondere durch Schlagen u. Rühren vermischt, wobei die Dispersionen während oder nach der mechan. Behandlung durch Zusatz von H_2SO_4 , Chrom-, Oxalsäure, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Dichromaten oder Na-Phosphaten auf die gewünschte pH-Zahl eingestellt wird. Die Vorr. besteht aus zwei Vorratsbehältern, einem Gefäß zum Erwärmen der zu dispergierenden Stoffe, einem Mischer mit horizontalem Rührer u. zwei Schlagwerken. Die einzelnen Teile sind durch Leitungen mit Absperrorganen miteinander verbunden. (E. P. 334 100 vom 9/10. 1929, ausg. 18/9. 1930.) RICHTER.

J. Parker, Twickenham, Middlesex, *Herstellung von wässerigen Emulsionen aus Bitumen, Asphalt, Teer, Pech o. dgl.*, darin bestehend, daß man zunächst Casein, Harz, Alkali u. W. bei etwa 98—100° vermischt u. nach erfolgter Verseifung bei etwa 95° rohe, auf die gleiche Temp. erwärmte Kohlenteerölle zusetzt. Die so hergestellte

Mischung wird als Emulgator verwendet. (E. P. 333 303 vom 14/5. 1929; ausg. 4/9. 1930.) RICHTER.

George Samuel Hay, London, und Carl Alfred Braun, Deutschland, *Herstellung wässriger Emulsionen aus Kohlenwasserstoffen.* (Can. P. 275 533 vom 19/3. 1926, ausg. 15/11. 1927. — C. 1926. I. 3638 [F. P. 603136].) RICHTER.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: Reginald George Franklin, Billingham, Stockton-on-Tees, England, *Methanolkatalysator.* (A. P. 1 774 432 vom 13/10. 1927, ausg. 26/8. 1930. E. Prior. 15/11. 1926. — C. 1928. II. 2693 [F. P. 642 318].) ULLRICH.

Maria Casale-Sacchi, Renato Casale und Lucia Casale, Rapallo, *Wassersstoff-Kohlenoxydgemische aus Kohlenwasserstoffen.* (Poln. P. 10 803 vom 19/4. 1927, ausg. 5/12. 1929. Prior. 20/4. 1926. — C. 1927. II. 2136 [E. P. 274 610].) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Otto Mohr, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Reinigung synthetischer organischer Produkte aus Kohlenoxyden.* (D. R. P. 508 953 Kl. 12o vom 5/8. 1924, ausg. 2/10. 1930. — C. 1929. I. 2946 [F. P. 650 543].) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Wertvolle Kohlenwasserstoffe aus Kohle, Teer u. dgl.* (Poln. P. 10 271 vom 29/3. 1928, ausg. 20/8. 1929. D. Prior. 31/3. 1927. — C. 1929. I. 2377 [F. P. 650 975].) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., *Wertvolle flüssige Produkte aus Kohle, Teer, Mineralölen u. dgl.* (Poln. P. 10 387 vom 23/3. 1928, ausg. 10/9. 1929. D. Prior. 26/3. 1927. — C. 1929. I. 2376 [F. P. 650 974].) SCHÖNFELD.

Du Pont Ammonia Corp., Wilmington, Delaware, V. St. A., übert. von: Georges Patart, Paris, *Synthetische Herstellung höherer Alkohole.* (A. P. 1 770 165 vom 29/1. 1926, ausg. 8/7. 1930. F. Prior. 7/2. 1925. — C. 1928. II. 3015 [F. P. 593 649].) SCHOTT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Druckhydrierung von Kohlen, Ölschiefer u. dgl.* (E. P. 325 862 vom 28/9. 1928, ausg. 27/3. 1930. — C. 1930. II. 177 [F. P. 665 921].) DERSIN.

L'Air Liquide Soc. An. pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, *Gleichzeitige Herstellung von Alkoholen und Ammoniak.* (Schwz. P. 137 206 vom 11/6. 1928, ausg. 1/3. 1930. F. Prior. 15/7. 1927 u. 22/2. 1928. — C. 1929. I. 2946 [F. P. 649 711].) ULLRICH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Spalten und Erhitzen von Teeren, Ölen und anderen Flüssigkeiten.* Die Beheizung erfolgt durch elektr. Heizkörper, die sich an einer Welle befestigt, in der Fl. drehen u. die so geformt sind, daß bei ihrer Bewegung ein möglichst geringer Widerstand auftritt. Es werden z. B. an einer Welle angeordnete elektr. beheizte Cr-Ni-Drähte verwendet. 3 Zeichnungen. (E. P. 333 241 vom 8/2. 1929, ausg. 4/9. 1930. F. P. 685 568 vom 2/9. 1929, ausg. 11/7. 1930. D. Prior. 26/10. 1928.) DERSIN.

Friedrich Curt Bunge und Instytut Badawczy dla chemji górnicej i materialow wybuchowych oraz pokrewnych dziedzin, *Zerlegen von Urteer bei tiefen Temperaturen mit Hilfe von Lösungsmitteln*, die den Teer ganz oder teilweise lösen. Bei Einw. von Aceton auf Urteer werden alle Bestandteile des Urteers gel., mit Ausnahme von Kohle u. Koks. Beim Abkühlen der Lsg. auf -75° werden alle teer- u. asphaltartigen Bestandteile des Urteers abgeschieden. Bei noch stärkerem Abkühlen findet eine Abscheidung weiterer Bestandteile statt, so daß nach dem Verf. eine weitgehende Fraktionierung des Urteers möglich ist. Durch Abkühlen einer Lsg. von 1 Teil Urteer in 1,5 Teilen Aceton auf -40° wurde dieser in 78,94% eines Öles, Viscosität 27,30 E. bei 50° u. 21,06% eines Prod., F. 32° getrennt. Durch Vermischen von Urteer (1 Tl.) mit PAe. (1,5 Tle.) u. Abkühlen des Gemisches auf -78° konnte der Teer in 5% Weichpech, 30% Paraffin-M. u. 20% Öl getrennt werden. (Poln. P. 9 508 vom 23/5. 1927, ausg. 14/1. 1929.) SCHÖNFELD.

Governors of the University of Alberta, Edmonton, Canada, übert. von: Edward Herbert Boomer, Edmonton, Canada, *Oxydation von Naturgas.* Die Oxydation erfolgt mit O₂ bei 250—500° unter Anwendung eines Druckes von 60—300 at in Ggw. einer Salzmischung von Metallen der 2. u. 4. Gruppe des period. Systems der Elemente. Als geeigneter Katalysator hat sich besonders eine Mischung von Bleichromat u. Zinkchromat herausgestellt; ebenso können die entsprechenden Vanadinsalze verwendet werden. Weiterhin kann der Katalysator auch Metalle der 3., 6. u. 8. Gruppe enthalten. Nach dem Verf. werden *Alkohole* u. *Aldehyde*, insbesondere

Methanol u. Formaldehyd gewonnen. (A. P. 1 776 771 vom 23/7. 1928, ausg. 30/9. 1930.) R. HERBST.

Jenkins Petroleum Process Co., V. St. A., Cracken von Kohlenwasserstoffen. Das Cracken erfolgt in einem Rohrbündel, durch welches das Öl aus der darüberliegenden Verdampferblase umläuft. Dem Öl wird ein Absorptionsmittel (Ca(OH)₂) mit dem Frischöl aus der Kolonne zugesetzt u. zur Entfernung des Rückstands ständig ein Teil abgezogen u. in einem besonderen Verdampfer bei niedrigem Druck verdampft. Der Rückstand wird so als eine fl. M. gewonnen, die beim Erstarren eine der natürlichen Kohle ähnliche M. aus Kohlenstoff, Asche u. flüchtigen KW-stoffen ergibt. (F. P. 674 583 vom 4/5. 1929, ausg. 30/1. 1930. A. Prior. 16/11. 1928.) KINDERMANN.

Universal Oil Products Co., V. St. A., Cracken von Kohlenwasserstoffen. Um die durch zu langes Erhitzen eintretende Polymerisation u. Bldg. von Asphalt u. Koks zu verhindern, wird das auf 485° unter 21 at erhitzte Öl in die Verdampfungskammer hinein auf 1 at entspannt u. der aus dieser Kammer abgezogene Rückstand sofort gekühlt. Zur schnelleren Abkühlung kann auch zwischen Crackschlange u. Entspannungskammer k. Öl zugeführt werden. (F. P. 673 224 vom 2/4. 1929, ausg. 13/1. 1930 u. Aust. P. 19 753/1929 vom 29/4. 1929, ausg. 17/12. 1929.) KINDERMANN.

Standard Oil Development Co., V. St. A., Reinigen von Flüssigkeiten mittels anderer, nicht mischbarer Flüssigkeiten. Petroleumdest., das freien H₂S enthält, fließt durch ein horizontales Rohr, in dem es mit vertikal mittels Düsen unter wirbelnder Bewegung eingeführtem W. oder NaOH-Lsg. in innige Berührung gebracht wird. Das W. fließt im Gegenstrom zum Öl unter diesem zu einem Überlauf am einen Ende des Rohres, das Öl zu einem anderen Überlauf am anderen Ende. (F. P. 676 485 vom 10/6. 1929, ausg. 24/2. 1930. A. Prior. 21/6. 1928.) KINDERMANN.

Standard Oil Development Co., V. St. A., Wiedergewinnung der für die Reinigung von Kohlenwasserstoffen verwendeten Lösungsmittel. Die Lösungsm., wie Anilin, Furfuröl, Phenol mit 5—10% W., in denen aus den KW-stoffen (Petroleum) die aromat. KW-stoffe ausgewaschen wurden, werden mit ca. 50% aliphat. KW-stoffen von niedrigem Kp. (Leichtbenzin) gut gemischt. Es bilden sich 2 Schichten aus dem Lösungsm. einerseits u. dem Gemisch von aliphat. u. aromat. KW-stoffen andererseits. Das Gemisch kann nach Abdest. des Leichtbenzins noch zur Entfernung von Resten des Lösungsm. mit HCl bzw. Bisulfit, bzw. NaOH-Lsg. gewaschen werden. (F. P. 673 915 vom 23/4. 1929, ausg. 21/1. 1930. A. Prior. 21/5. 1928.) KINDERMANN.

Charles Hinde, Wilmington, Californien, Behandlung von sauren Schlämmen. Die z. B. bei der Raffination von Petroleum-Prod. erhaltenen sauren Schlämme werden kräftig erhitzt, so daß unter der Einw. der in ihnen enthaltenen Kohle auf die H₂SO₄ nun SO₂ entsteht. Die mit Luft vermischten SO₂-haltigen Abgase werden durch hohe Kamine abgeleitet. (A. P. 1 776 070 vom 3/12. 1928, ausg. 16/9. 1930.) DREWS.

Bergedorfer Eisenwerk Akt.-Ges., Bergedorf-Hamburg (Erfinder: N. O. Backlund), Trennen von Kohlenwasserstoffen. (Schwed. P. 66 274 vom 23/8. 1926, ausg. 30/10. 1928. D. Prior. 16/8. 1926. — C. 1928. I. 2331 [F. P. 632 602].) DREWS.

Sharples Specialty Co. Inc., Philadelphia, Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von Flüssigkeiten, die durch Kälte abscheidbare Körper enthalten, z. B. zur Abscheidung von Paraffin aus Erdöl. Das Paraffin wird im diskontinuierl. Verf. durch gleichmäßige Erniedrigung der Temp. der Fl. mittels Wärmebindung durch ein Kühlmittel ausgeschieden. Das Kühlmittel wird mit einer Geschwindigkeit gekühlt, die zur Temperaturabnahme des Erdöls in einem konstanten Verhältnis steht. (Poln. P. 9 020 vom 19/11. 1925, ausg. 1/12. 1928.) SCHÖNFELD.

Alox Chemical Corp., V. St. A., Schmiermittel. Um die Schmierfähigkeit eines Öles zu erhöhen, werden Prod. zugesetzt, die bei der katalyt. Oxydation von gesätt. aliphat. KW-stoffen (Mineralöl) bei 100—150° unter 1—22 at gewonnen wurden. Aus dem Oxydationsprod. werden die seifebildenden von den neutralen Bestandteilen durch Alkalilsg. getrennt u. aus der Seifenlsg. durch Ansäuern die Seifen abgeschieden u. mit Dampf dest. Der Dest.-Rückstand enthält 50—75% Fettsäuren u. 50—25% höhere Ketone, Alkohole, Ketonalkohole u. Lactone. Dieses Gemisch kann auch durch Extraktion des Oxydationsprod. mit Alkohol oder Aceton gewonnen werden. Von diesem Prod. können dem Schmieröl zur Erhöhung der Schmierfähigkeit 2,5—10%, zweckmäßig nur 0,25—0,75% zugesetzt werden. (F. P. 672 813 vom 8/4. 1929, ausg. 7/1. 1930. A. Prior. 18/12. 1928.) KINDERMANN.

Simplex Refining Co., San Francisco, übert. von: Gustav Albert Kramer, Concord, und Gerhardus Hendricus Van Senden, Martinez, Gewinnung von Schmier-

ölen. (Can. P. 273 901 vom 10/6. 1925, ausg. 13/9. 1927. — C. 1926. II. 682 [F. P. 604 678].) RICHTER.

H. W. Chetwin und W. Mann, London, *Reinigung gebrauchter Schmieröle*. Die Öle werden zunächst mit etwa 20% einer Alaunlsg. bei 180—190° F. behandelt, filtriert oder zentrifugiert u. durch eine kontinuierlich arbeitende Destillationsvorr. geleitet. Darauf setzt man H₂SO₄ oder eine andere äquivalente Säure hinzu, wäscht mit Alkali, z. B. einer wss. Suspension von Ca(OH)₂, aus u. filtriert in einer Filterpresse. (E. P. 328 558 vom 25/1. 1929, ausg. 29/5. 1930.) RICHTER.

Railway Service and Supply Corp., übert. von: Leonard D. Grisbaum, Indianapolis, Indiana, *Reinigung gebrauchter Schmieröle*. Die Schmieröle werden in einem mit Heizmantel versehenen Gefäß unter Druck bei etwa 240° F. mit einer Lsg. von NaOH oder KOH erhitzt u. nach Abtrennung der ausgeschiedenen Verunreinigungen mit W. bei etwa 210° F. gewaschen. (A. P. 1 777 722 vom 30/4. 1927, ausg. 7/10. 1930.) RICHTER.

Timken Roller Bearing Co., Canton (Ohio), übert. von: Oscar L. Maag und Clifford M. Maratta, Canton, *Wiedergewinnung von Ölen aus Metallabfällen*. (A. PP. 1 743 465 u. 1 743 466 vom 13/8. 1925, ausg. 14/1. 1930. — C. 1930. II. 1320 [F. P. 682 723].) KINDERMANN.

O. Schantz, Freiburg i. Br., *Konservieren von Holz*. (Schwed. P. 64 632 vom 15/12. 1926, ausg. 21/2. 1928. D. Prior. 16/1. 1926. — C. 1927. II. 998 [F. P. 618 432 usw.].) ALTPETER.

Deutsche Pyrotechnische Fabriken Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Entzündung schwer verbrennlicher Reaktionsgemische, insbesondere für Brennkraftmaschinen*, dad. gek., daß auf der zu entzündenden Fläche des Rk.-Gemisches (z. B. hoch gepreßte Gemische aus Ammoniumnitrat u. Kohle) ein Zündsatz, bestehend aus vorzugsweise Bariumnitrat, Al, S u. Mehlpulver, in dünner Schicht ausgebreitet oder auf sie auf gepreßt wird. (D. R. P. 502 757 Kl. 78 e vom 30/3. 1928, ausg. 5/8. 1930.) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: F. Lappe, M. Müller-Cunradi und W. Wilke), *Gasförmiger Brennstoff*. (Schwed. P. 65 600 vom 6/4. 1926, ausg. 17/7. 1928. — C. 1927. II. 2139 [D. R. P. 448 620].) DREWS.

Benzol-Verband G. m. b. H., Bochum, (Erfinder: K. W. W. Ostwald), *Flüssiger Betriebsstoff*. (Schwed. P. 64 787 vom 1/12. 1925, ausg. 20/3. 1928. D. Prior. 4/9. 1925, — C. 1927. I. 677 [E. P. 257 881].) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung nicht klopfender Motortreibmittel*. Man setzt klopfenden Brennstoffen fl. Prodd. der Druckhydrierung von Kohlen oder Teeren zu, besonders die von 130—180° sdd. Fraktionen, gegebenenfalls unter Zusatz anderer Gegenklopfmittel wie Bzl., Eisencarbonyl, Bleitetraäthyl, Methanol, A., Anilin oder Methylamin. Man gibt z. B. zu amerikan. midcontinent straight run Gasolin von D. = 0,740 u. Kp. bis 180° 20% eines bis 200° sd. Druckhydrierungsprod. von Steinkohlenschwefel. — 4 weitere Beispiele. (E. P. 333 224 vom 24/4. 1929, ausg. 4/9. 1930.) DERSIN.

Société Internationale des Procédés Prudhomme-Houdry, Paris, *Vorrichtung zur Gewinnung von synthetischen Treibmitteln*. Die den Vergaser, in welchem das C-haltige Material, wie Lignit, Torf, Mineralöl etc. vergast wird, verlassenden Gase u. Dämpfe werden, bevor sie zum Reiniger gelangen, durch Leiten über einen auf 400° erhitzten Deplegator von den über 400° kondensierbaren schweren KW-stoffen etc. befreit u. gelangen dann erst zu den nicht über 250° erhitzten Katalysatoren, in welchen gleichzeitig H₂ in statu nascendi entwickelt wird. (Poln. P. 8 968 vom 16/3. 1927, ausg. 24/11. 1928.) SCHÖNFELD.

André Girard und Les Laboratoires Français de Chimiothérapie, Frankreich, *Antiklopfmittel*, bestehend aus den Schwermetallsalzen der Naphthensäuren, besonders den Pb, Bi, Hg u. U-Salzen. Man löst die Metallhydroxyde oder Oxyde in den Säuren oder setzt die Alkalisalze mit Schwermetallsalzen um. Man neutralisiert z. B. Naphthensäuren mit NaOH u. setzt die Lsg. mit Bleiacetalal. um, worauf man die Fällung in Bzn. löst, so daß 100 g Pb im Liter gel. sind. Diese Lsg. setzt man den Brennstoffen zu. (F. P. 684 887 vom 12/2. 1929, ausg. 2/7. 1930.) DERSIN.

Fuel Research Board. — Technical papers. 27, Measurement of a rapidly fluctuating flow of gas. 6 d. net.; 28, Determination of aromatic, unsaturated and naphthene hydrocarbons in light oils and motor spirits, 4 d. net. London: H. M. S. O. 1930.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

Alfred Stettbacher, *Ein neuer Universal Sprengstoff*. Zusammenstellung sprengtechn. Daten verschiedener *Penitrite* (Mischungen von Pentaerythrittrinitrat mit Nitroglycerin, denen zur gleichmäßigen Verteilung u. Fixierung des Nitropentaerythrits Kolloidumwolle zugesetzt werden kann) im Vergleich mit anderen Sprengstoffen. Abb. zahlreicher beschossener Eisenplatten im Original. (Ztschr. angew. Chem. 43. 844—47. 20/9. 1930.)
F. BECKER.

H. Levenson, *Die Bestimmung von Centralit in Nitroglycerinpulvern*. VI. gibt einen kurzen Überblick über die bekannt gewordenen Methoden zur Best. von Centralit neben Nitroglycerin u. geht dann auf die bromometr. Methode (vgl. TUREK, C. 1927. II. 999) ein, für die er folgende Arbeitsvorschrift gibt: 5 g gemahlene Pulver werden 24 Stdn. mit absol. Ä. extrahiert, das Extrakt zum konstanten Gewicht eingedampft u. mit 50 ccm A. in einen Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen (250 ccm) gbracht. Sodann werden genau 25 ccm einer Bromid-Bromatlg. bekannten Geh. zugefügt u. der auf 20° gebrachten Mischung 5 ccm konz. HCl zugegeben. Das Gemisch wird durchgeschüttelt u. genau 30 Sek. nach der Zugabe der HCl werden 10 ccm 15%ig. KJ-Lsg. hinzugefügt. Das in Freiheit gesetzte J wird sofort mit Na₂S₂O₃ unter Zugabe von Stärkelsg. titriert (1 ccm 0,1-n. Na₂S₂O₃ = 0,0067 044 g Centralit). Die Methode gibt etwas zu niedrige Werte, die Abweichungen liegen jedoch innerhalb der durch Versuchsfehler bedingten Grenzen. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 246—47. 15/7. 1930.)
F. BECKER.

A. Schmid, Wien, und **J. Meissner**, Burbach, Kreis Siegen, übert. von: **Dynamit Akt.-Ges. vorm. A. Nobel & Co.**, Hamburg, *Apparatur zur Nitrierung von Glycerin, Glykol und ähnlichen Alkoholen*. (E. P. 284 700 vom 28/1. 1928, Auszug veröff. 28/3. 1928. Prior. 5/2. 1927. — C. 1930. II. 344 [D. R. P. 492 397].)
M. F. MÜLLER.

A. Schmid, Wien, und **J. Meissner**, Burbach, Kreis Siegen, übert. von: **Dynamit Akt.-Ges. vorm. A. Nobel & Co.**, Hamburg, *Scheidung einer Emulsion von Nitroglycerin und Abfallsäure*. (E. P. 284 701 vom 28/1. 1928, Auszug veröff. 28/3. 1928. Prior. 5/2. 1927. — C. 1930. I. 2833 [Schwz. P. 134 109].)
M. F. MÜLLER.

A. Schmid, Wien, und **J. Meissner**, Burbach, Kreis Siegen, übert. von: **Dynamit Akt.-Ges. vorm. A. Nobel & Co.**, Hamburg, *Apparatur zum Waschen von Nitroglycerin, Nitroglykol etc.* (E. P. 284 702 vom 28/1. 1928, Auszug veröff. 28/3. 1928. Prior. 5/2. 1927. — C. 1929. I. 3060 [F. P. 649 453].)
M. F. MÜLLER.

Curt Bunge, Nikolai, und **Forschungsinstitut für Bergwerks- und Sprengstoffchemie sowie verwandte Gebiete**, Mikołow, Poln. O.-S., *Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen*, dad. gek., daß Steinkohlenurteer mit Nitriersäure behandelt u. die dabei erhaltenen Prodd. mit Sauerstoffträgern u. sonstigen Sprengstoffkomponenten vermischt werden. (D. R. P. 503 487 Kl. 78c vom 18/3. 1924, ausg. 29/7. 1930.)
SARRE.

Martin Hahn und **Marie Wolf**, Deutschland, *Herstellung eines Sprengstoffes*. (E. P. 670 586 vom 28/2. 1929, ausg. 30/11. 1929. — C. 1930. II. 1322 [A. P. 1 751 326].)
SCHÜTZ.

P. R. de Wilde, Genf, *Herstellung eines zum Laden von Geschossen u. dgl. geeigneten Sprengstoffes*. (Schwz. P. 136 658 vom 3/12. 1928, ausg. 17/2. 1930. — C. 1930. II. 1322 [D. R. P. 493 770 Kl. 78 c].)
SCHÜTZ.

Reginald J. Alden, Springfield, V. St. A., *Patrone*. Die Patrone besteht aus einer Hülse mit Zünder u. enthält eine Explosivladung nebst einem Geschöß, das eine aus Glycerin und Stearinsäure bestehende M. enthält, die beim Abfeuern in halbfestem Zustand verbleibt. Die von dem Geschöß getroffene Person wird nur leicht verwundet, ohne daß eine Tötung zu befürchten ist. (A. P. 1 741 900 vom 11/3. 1926, ausg. 31/12. 1929.)
SCHÜTZ.

Johannes Fritzsche, Wiener Neustadt, *Zündschnurherstellungsverfahren und Zündschnurspinnmaschine*. Während der Bldg. der Zündschnur aus Pulverseele u. Fadenlagen fügt man in der die Schnur bildenden Maschine, also während des ersten Fabrikationsstadiums, zwischen zwei Fadenlagen die vorteilhaft unverbrennbare Kittmasse oder sonstige die Poren oder Zwischenräume verschmierende M. Die Spinnmaschine besitzt vorteilhafterweise zwischen zwei Spinnrollen eine Schutzmasseauftragvorr. Als Kittmassen sind z. B. brauchbar Gips, Zement, Kalk, Erden, Wasser-

glas, Kitte, Klebstoffe u. a. (D. R. P. 509120 Kl. 78e vom 28/1. 1926, ausg. 4/10. 1930.) M. F. MÜLLER.

Établissements Davey, Bickford, Smith & Cie. Soc. an. Française, Rouen, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zum Verbinden detonierender Zündschnüre*, dad. gek., daß auf die Anschlußenden der Nebenschnüre mit einem Zündsatz, z. B. Pikrinsäure oder Tetryl, dessen Empfindlichkeit zwischen der der Ladung der Schnüre u. der der üblichen Initiatoren liegt, geladene Hülsen aufgesetzt werden, die auf geeignete Weise (durch Gummiband oder Draht) an der Hauptschnur befestigt werden. Der Anschlußkörper besteht z. B. aus einer röhrenförmigen Hülse, die an ihrem unteren Ende eine Vertiefung aufweist, in die die Hauptschnur eingelegt wird. Mehrere Zeichnungen erläutern die Einrichtung. (D. R. P. 509119 Kl. 78c vom 16/3. 1930, ausg. 4/10. 1930.) M. F. MÜLLER.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

D. Michlin, *Gegenwärtiger Stand der Frage über den Chemismus der biologischen Oxydation*. Viele Prozesse der Lederherst. gehören, ihrem Wesen nach, zu den biolog. Prozessen. Vf. schildert das Wesen u. den Chemismus der biolog. Oxydation in allgemeinen. Von den Fermenten, welche an Oxydationserscheinungen direkt oder indirekt teilnehmen, werden Oxydasen, Oxygenasen, Peroxydasen, Phenolasen, Oxydoreduktasen u. Katalasen in bezug auf ihre Eigg., Wrkgg. u. Rkk. besprochen. Die Theorien von BACH, WIELAND u. WARBURG werden erläutert. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i. Torgowli] 1929. 52 bis 53. Jan.) KEIGUELOUKIS.

N. Tschernow und **W. Kolesnikow**, *Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration (p_H) von Säuren in Gegenwart von pflanzlichen Gerbstoffen*. Vff. studieren den Einfluß verschiedener Gerbstoffe u. deren Gemische auf den p_H -Wert von H_2SO_4 , $CH_3CH(OH)COOH$ u. CH_3COOH . 0,1-n. Lsgg. genannter Säuren wurden mit Gerbstofflsgg. von 1° Bé versetzt. Die p_H -Werte wurden vor u. nach dem Versetzen mit Gerbstofflsgg. gemessen. Vff. kommen zu folgenden Schlüssen: Gerbbrühen von 1° Bé besitzen für jedes Gerbmater. charakterist., von der Natur der letzteren bedingte p_H -Werte. Alle Gerbbrühen erhöhen beim Vermischen mit Säuren den ursprünglichen p_H -Wert derselben. Die Größe der p_H -Werterhöhung hängt sowohl von der Stärke der betreffenden Säure, als auch von der Natur des Gerbstoffes ab. Je schwächer die Säure, um so größer ist die durch den Gerbstoff hervorgerufene p_H -Änderung. Beim Zusatz von Gerbstofflsgg. zu 0,02-n. H_2SO_4 , Milchsäure u. Essigsäure bilden alle Gerbstoffe mit Ausnahme von Myrobalanen, Valonea u. zum Teil Mimosarinde die gleiche Reihenfolge bzgl. ihrer Wrkg. auf die Wasserstoffionenkonz. der Säuren. Die Gemische gleicher Teile zweier verschiedener Gerbbrühen von 1° Bé lassen sich nach der Art u. Größe der Abweichung ihres p_H -Wertes von dem arithmet. Mittel des aus den p_H -Werten der Komponenten berechneten, in 3 Gruppen einteilen: a) Der p_H -Wert von Gemischen aus Weiden-, Mangrove-, Fichte-, Mimosarinde u. Quebrachoextrakt „Ordinary“ ist prakt. gleich dem arithmet. Mittel aus den p_H -Werten der Komponenten; b) der p_H -Wert von Gemischen, die Myrobalanen oder Valonea enthalten, ist beträchtlich niedriger als das betreffende arithmet. Mittel; c) der p_H -Wert von Gemischen, die Quebrachoextrakt „Krone“ oder Eichenrinde enthalten, ist in einigen Fällen niedriger, in anderen prakt. gleich dem arithmet. Mittel aus den p_H -Werten der Bestandteile. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i. Torgowli] 1929. 51—52. Jan.) KEIGUELOUKIS.

Fredric L. Hilbert, *Die Grenze der Unschädlichkeit von Säure in Leder*. Die Bestst. des amerikan. Kriegsministeriums begrenzen den Säuregeh. in vegetabil. gegerbtem Leder auf höchstens 1%, u. die meisten Praktiker schließen sich dieser Forderung an. Doch muß eine Unters. der Schäden, die vegetabil. gegerbte Leder beim Lagern erleiden, auch andere Ursachen, z. B. natürliche Oxydation, in Betracht ziehen. WILSONS Feststellung, daß ein Säuregeh. von 2½% in vegetabil. gegerbtem Leder nach 2 Jahren noch keine schädlichen Folgen gehabt habe, wird vom Vf. als außergewöhnlich bezeichnet. Beim alkal.-sauren Bleichen von Leder kann im heutigen Verf. jeder übermäßige Geh. an freier H_2SO_4 vermieden werden. Aus den angeführten Serienverss. des Vfs. geht die schädliche Einw. freier H_2SO_4 auf hemlockgegerbtes Leder hervor. 0,75% Säure ruft nach 1 Jahr die ersten Anzeichen von Zerstörung hervor. 1,12% H_2SO_4 schädigt das Leder binnen 10 Monaten, 1,62% H_2SO_4 binnen ½ Jahr, höhere

Gehh. schon nach 2 Monaten u. weniger (Tabelle). Die Best. der Säure nach PROCTER-SEARLE soll nicht zuverlässig genug sein; namentlich auf den Unterschied zwischen freier u. gebundener H₂SO₄ wird vom Vf. hingewiesen; die hierbei herrschenden Unklarheiten in der Bezeichnungsweise werden besprochen. In weiteren Vers.-Reihen zeigt Vf., daß Schädigungen der Faser u. Nachdunkeln der Farbe gleichen Schritt halten. Ledermuster, die 3 Stdn. in Säure von 0,25 bis 5% gelegen waren, wurden nach 4, 7 u. 9 Monaten auf Narbenbrüchigkeit u. Farbe untersucht. Beide Eigg. sind in den ersten 4 Monaten nach der Vorbehandlung mit 1%ig. Säurelsg. n., doch verschlechtern sie sich gleichmäßig bei fortschreitender Vers.-Dauer u. bei Vorbehandlung mit Säurelsgg. höherer Konz. (Tabelle). Beträgt die Säurekonz. 3—5%, so sind die Ledermuster nach 2 Monaten unbrauchbar. Nach der modifizierten PROCTER-SEARLE-Methode sind in ihnen 3,6—3,85% Säure nachweisbar, also weniger Säure als die Vers.-Lsg. enthielt, während Leder nach Vorbehandlung mit den weniger konz. Lsgg. mehr Säure als diese enthält. Vf. kommt zu dem Schluß, daß für verschiedene Lederarten der Säuregeh. verschieden hoch sein darf. Treibriemenleder mit $\frac{3}{4}$ —1% freier H₂SO₄ würde weniger als 1 Jahr halten. Er fordert für solches Leder unter 0,2% freie H₂SO₄, für Gürtel- u. Kofferleder ungefähr 0,15%, für Buchbinderleder völliges Freisein von Mineralsäuren, für rasch zum Verschleiß gelangendes Sohlleder 0,5—0,75% freie Säure. (Leather Manufacturer 41. 121—22. 149—50. 177—78. 184. Sept. 1930.)

SELIGSBERGER.

H. G. Bennett, *Die Standardisierung von Hautpulver*. IV. *Die Bestimmung der relativen spezifischen Oberfläche und die Auslegung ihrer Ergebnisse*. (III. vgl. C. 1927. II. 1652.) Um den Zusammenhang zwischen dem Geh. des Hautpulvers an Wasserlöslichem u. seiner relativen spezif. Oberfläche (vgl. C. 1927. I. 3238) deutlich zu machen, führt Vf. Koeffizienten im Intervall von +1 u. —1 ein, die nach einer bestimmten mathemat. Formel aus den beiden genannten Größen berechnet werden. Der Koeffizient +1 bedeutet eine vollkommene Proportionalität zwischen ihnen, während —1 eine genau reziproke Beziehung zwischen beiden ausdrückt; 0 zeigt ein Fehlen jeder Beziehung zwischen Löslichem u. spezif. Oberfläche an. Durch diese Umrechnung werden individuelle Abweichungen in den Vers.-Reihen für das Endergebnis belanglos. Der Koeffizient für die im Teil III untersuchten Hp. B 3 bis B 6 beträgt —0,86. Der Koeffizient für sämtliche 10 Hautpulversorten, die früher vom Vf. untersucht worden sind, beträgt —0,95. In einer weiteren mathemat. Betrachtung wird der sehr geringfügige „wahrscheinliche Fehler“ für diese beiden Koeffizienten errechnet. Erhöht sich die Reinheit des Hautpulvers, so nimmt der Zahlenwert des Koeffizienten ab: Die Beziehung zwischen den Resultaten der Gallussäuremethode u. dem Geh. an W.-löslichem wird dann auch von andern Faktoren beeinflusst. Die Ausführungen des Vfs. über die Berechtigung, das Ergebnis der Gallussäuremethode als direktes Maß für die relative spezif. Oberfläche des Hautpulvers zu betrachten, schließen mit einem Hinweis darauf, daß ATKIN u. THOMPSON (C. 1927. II. 2485) irren, wenn sie der Best. des Löslichen in Hautpulver jeden prakt. Wert absprechen. (Journ. Int. Soc. Leather Trades' Chemists 14. 481—85. Okt. 1930.)

SELIGSBERGER.

G. Powarnin und I. P. Krassilnikow, *Einfluß der Temperatur auf den Zweibadprozeß*. In üblicher Weise vorbereitete u. gepickelte Kalbsblöße wurde nach asymm. Methode in 5 Serien mit je 20 Streifen zerschnitten. Eine Serie wurde mit Borax neutralisiert u. bis 18% W.-Geh. getrocknet. Die übrigen Streifen wurden mit 5% K₂Cr₂O₇, 2,5% HCl u. 1% NaCl 5 Stdn. chromiert u. hierauf 8 Sekunden im Thio-sulfatbad (5% Na₂S₂O₃, 1,2% HCl, 600 cem W.) behandelt. Die chromierten Streifen wurden in 4 Gruppen eingeteilt u. mit 18% Na₂S₂O₃ u. 6% HCl bei 20°, 25°, 30° u. 40° reduziert. Nach 20 Stdn. waren die Streifen kohgar. Nach 24 Stdn. Liegenlassen erfolgte Spülung mit W. von 30°, vollständige Neutralisierung mit 2% Borax u. Trocknung bis 18% W.-Geh. Die Zerreißfestigkeit (bei 18% W.) betrug für Blöße 48,7 kg/qcm, für Leder reduziert bei 20° 25,7 kg/qcm, bei 25° — 26,1 kg/qcm, bei 30° — 25 kg/qcm u. bei 40° reduziert — 25,4 kg/qcm. Die Dehnung, gemessen beim Zerreißen, war entsprechend 29,9, 54,5, 47,6, 46,2 u. 54,5 mm. Der Cr₂O₃-Geh. im fertigen Leder (bei 18% W.) betrug 3,3% bei 20°, 3,4% bei 25°, 3,9% bei 30° u. 4,3% bei 40° reduziert. Vff. ziehen folgende Schlüsse: 1. mit der Erhöhung der Temp. bis 40° wird der Gerbprozeß beschleunigt, der Cr₂O₃-Geh. zufolge der Verringerung des „Ausblutens“ erhöht u. die Ausnutzung von Na₂S₂O₃ u. HCl gesteigert; 2. die Zerreißfestigkeit ändert sich unbedeutend; 3. die Elastizität des Leders nimmt mit der Erhöhung der Temp. zu. In den Temp.-Grenzen von 20—40° ist die Temp. von 40° für

die Praxis die günstigste. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyshlennosti i Torgowli] 1929. 63. Jan.) KEIGUELOUKIS.

N. Leites und L. Minski, *Über die Dauer des Weichprozesses*. Vergleichende Verss. in der Trommel u. im Bottich: Während der W.-Geh. der Häute im Bottich erst nach 20 Stdn. von 44,42 auf 61—65% gestiegen ist, hat er in der Trommel bereits nach 1½ Stdn. auf 60,5% zugenommen. Im allgemeinen wird hinsichtlich der W.-Aufnahme in Trommeln nach 45 Min. dasselbe Resultat erzielt, wie im Bottich nach 20 Stdn. In den ersten 20 Stdn. des Weichens finden auch die größten N-Verluste der Felle statt, u. in derselben Zeit werden 89,4% des gesamten NaCl-Geh. der Felle ausgewaschen. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyshlennosti i Torgowli] 1929. 268—70. Mai.) SCHÖNFELD.

B. Grilichess, *Äschern von Kleinhäuten*. Es werden die Eigg. u. die Wirkungsweise von gebrauchten Äschern besprochen u. die in russ. Betrieben gebräuchlichen Äscherverff. geschildert. Die Äscherbrühe besteht aus CaO, Na₂S u. CaCl₂, das in sämtlichen Betrieben das NaCl ersetzt hat. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyshlennosti i Torgowli] 1929. 495—97. Sept.) SCHÖNFELD.

B. Chatzet, *Verfahren zur Herstellung der Blöße*. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyshlennosti i Torgowli] 1929. 270. Mai.) SCHÖNF.

G. Powarnin, Baumann, Bljudnik, Kogan und Mendelson, *Beziehung zwischen den mechanischen Eigenschaften und dem Feuchtigkeits- und Fettgehalt der Blöße*. Mit Tran behandelte Blöße wird beim Lagern teilweise sämisch gegerbt. Die Elastizität steigt mit dem H₂O- u. Fettgeh. Die Reisskurven der gefetteten u. nichtgefetteten Blößen zeigen je ein Maximum u. Minimum. Die elast. Eigg. der Häute werden bereits durch geringe Feuchtigkeitsunterschiede geändert. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyshlennosti i Torgowli] 1929. 294—95. Mai.) SCHÖNFELD.

G. Powarnin und L. Stepanowa, *Gleichzeitige Einwirkung von Fett und Feuchtigkeit auf Chromleder*. Chromleder zeigt, je nach dem Feuchtigkeitsgeh., Maxima der Festigkeit u. Dehnbarkeit. Diese Maxima sind von der Summe W. + Fett abhängig u. liegen bei etwa 90—120 g Fl. auf 100 g Trockensubstanz. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyshlennosti i Torgowli] 1929. 297. Mai.) SCHÖNFELD.

L. Althausen, *Aus der Praxis für die Praxis. Beizfragen der Praxis*. Der Beizprozeß setzt sich aus 2 zeitlich verschieden verlaufenden Vorgängen, der eigentlichen (fermentativen) Beize u. der Entkalkung zusammen. Da für die Bewertung des Beizeffekts bisher eine geeignete Methode fehlt, schlägt Vf. vor, durch mkr. Unters. der ungebeizten u. gebeizten Blöße eine Best.-Methode für die Beize auszuarbeiten. Weiter befaßt sich Vf. mit der Frage, wie Beizeffekt u. vollständige Entkalkung in einem Arbeitsgang gleichzeitig erreicht werden können u. empfiehlt die Zugabe organ. Säuren (vgl. C. 1929. I. 3165) zur Förderung der Entkalkung. (Gerber 56. 4—6. 10/1. 1930. Tartu-Dorpat.) GIERTH.

S. Kutyryn, *Einfluß des Charakters der Blöße und der Acidität des Pickels auf den Prozeß der Gerbung*. Vf. studiert den Einfluß des Pickels auf die Chromgerbung u. kommt an Hand von Vers.-Ergebnissen, die in Tabellen u. Diagrammen angeführt sind, zu folgenden Schlüssen: Bei der Zugabe der Gerbrühe auf einmal ist die prozentuale Cr₂O₃-Aufnahme durch die Blöße am Anfang der Gerbung am größten, und von dem Charakter der Blöße unabhängig. Cr₂O₃-Geh. des Leders hat direkten Einfluß auf den Grad der Schrumpfung derselben. Mit der Zunahme der Acidität des Pickels a) nimmt die Menge des Cr₂O₃ im Leder ab, b) der Ausnutzungsgrad der Chrombrühe in bezug auf Cr₂O₃ wird verringert, c) der Durchgerbungsgrad, bei der Kochprobe nach ROGERS, nimmt ab u. d) man erhält weniger volles Leder. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyshlennosti i Torgowli] 1929. 63—65. Jan.) KEIGUELOUKIS.

B. Chatzet und A. Fridland, *Zur Frage der kombinierten Brühen und Gruben-gerbung*. Vff. besprechen die Wirtschaftlichkeit der von BASS vorgeschlagenen kombinierten Gerberverff. Als Vergleich wird die Grubengerbung herangezogen. Vff. kommen an Hand von Berechnungen zu dem Schluß, daß die von BASS vorgeschlagene Methode keine Herabsetzung der Herst.-Kosten ermöglicht. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyshlennosti i Torgowli] 1929. 60. Jan.) KEI.

A. Margulis und B. Zuckerman, *Chromgerbung der Schaffelle*. Bericht über Gerbverss. im Ein- u. Zweibadsystem. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyshlennosti i Torgowli] 1929. 342—43. Juni.) SCHÖNFELD.

W. Alexejew, *Gerben von Fahlleder mit einheimischen Gerbmitteln*. Für die Gerbung werden Gerbbrühen aus Weidenrinde u. Badan verwendet. Die Arbeit der Extraktionsbatterie, sowie die Eigg. der erhaltenen Gerbbrühen werden beschrieben. Frische Brühe aus der Extraktionsbatterie enthält 0,1% Säure (als CH₃COOH berechnet). Nach 12 Tagen steigt der Säuregeh. bis auf 0,26%. Bei einem Geh. von 1 g Glucose im Liter hört die Säurebildg. auf. Für Angerbung wird gebrauchte Gerbbrühe mit 1,01 g Gerbstoffen im Liter verwendet. Der Gerbstoffgeh. sinkt nach 2 Stdn. auf 0,23 g im Liter. Nach 4 Stdn. wird die Gerbbrühe durch gebrauchte Brühe von Versenken ersetzt u. zerkleinerte Weidenrinde zugesetzt. Hierbei geht am Anfang die Auslaugung des Gerbstoffes aus der Rinde schneller vor sich, als die Gerbstoffaufnahme durch die Blöße. Nach etwa 6 Stdn. tritt das Gleichgewicht ein. Nach 12 Stdn. ist das Maximum der Ausnutzung der Gerbbrühe u. der Rinde erreicht. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewnoi Promyschlennosti i Torgowli] 1929. 42—43. Jan.)

KEIGUELOUKIS.

A. Smetkin und A. Pissarenko, *Gerben von Fahlleder mit kaukasischen Gerbmitteln*. Beim Verwenden von kaukas. Sumachblättern (Rhus cotinus) als Versatzmaterial treten starke Gärung u. Acidität der Brühen, sowie Totgerbung des Narbens auf u. man erhält flaches Leder. Vff. versuchen aus dem Sumach brauchbare Gerbbrühen zu erhalten u. geeignete Gerbmethode zu ermitteln. Extraktion von Sumach. Das Rohmaterial enthält 15,1% Gerbstoff u. 17,8% Nichtgerbstoffe bei 10,9% W.-Geh. Zur Ermittlung der optimalen Auslaugtemp. wurde bei 20, 50 u. 95° extrahiert. Es wurden jeweils 3 Abzüge erhalten. Das Maximum der Konz. der Brühe wird, unabhängig von der Temp., bereits nach 1—2 Stdn. erreicht. Beim Extrahieren bei 20° spindelt der 1. Abzug 16,5° Bark., der 2. 6,5° Bark., der 3. 4,0° Bark. Beim Extrahieren bei 50° entsprechend 16,0, 6,5 u. 3,5° Bark. u. beim Extrahieren bei 95° entsprechend 16,0, 6,5 u. 4,0° Bark. Um konz. Brühe zu erhalten, wurde in 12 Diffuseuren bei 30° extrahiert. Der erhaltene Extrakt hatte 16° Bé, 14% Gerbstoff u. 15% Nichtgerbstoffe. Ferner beschreiben Vff. die Gerbvvers. mit Sumach allein, mit Sumach u. Eichenholzextrakt, sowie mit Sumach, Eichenholzextrakt u. Weidenrinde. Beste Ergebnisse erhält man beim Gerben im Farbengang mit Brühen, bestehend aus 60% Sumach, 25% Weide u. 15% Eichenholzextrakt. Die Gerbmethode, sowie die Analyse von fertigem Leder werden angeführt. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewnoi Promyschlennosti i Torgowli] 1929. 57—58. Jan. Krassnodar, Lab. d. Lederfabr. Nr. 8.)

KEIGUELOUKIS.

L. Minski, *Weitere Beschleunigung der Gerbung von Sohlenleder*. Vff. beschreibt die Gerbvvers. nach einer Schnellgerbmethode. Die besten Ergebnisse wurden bei folgender Arbeitsweise erzielt: Naßgesalzene Rohware wird 10 Minuten im Faß gespült, mit 1,2% Na₂S u. 2% CaO (vom Salzgewicht) bei 20° im Faß 2½ Stdn. geschert (8—10 Umdrehungen nach je ½ Stde.) u. im selben Faß mit 3% CaO 4 Stdn. geschwellt; hierauf 16—18 Stdn. im k. W. liegen gelassen u. im Faß während 12 Stdn. mit 1% HCl (vom Blößengewicht) entkalkt u. 24 Stdn. mit 2% Bisulfit (22% NaHSO₃-Geh.) behandelt. Hierauf für 1 Tag in Fichtenrindenbrühe von 1,2° Bé eingehängt, alsdann 24 Stdn. in einer Grube mit sulfitiertem Quebrachoextrakt von 12° Bé behandelt u. 60 Stdn. im Faß mit Quebrachoextrakt von 12° Bé, dessen Konz. allmählich mit Eichenholzextrakt auf 16° Bé gebracht wird, ausgegerbt. Der Herst.-Prozeß dauert 16 Tage. Die Analysen des fertigen Leders, sowie die Eigg. desselben werden angeführt. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewnoi Promyschlennosti i Torgowli] 1929. 61—62. Jan. Leningrad, Lederfabr. Radistheff.)

KEIGUELOUKIS.

A. Shemotschkin, *Gerbung von Sohlleder mit Sulfitecelluloseextrakt*. Vff. beschreibt Gerbvvers. mit 25 Häuten. In üblicher Weise vorbereitetes Blütenmaterial wurde mit Celluloseextraktlg. von 5° Bé bei pH = 2,3 in Hängefarben gegerbt. Nach 33 Tagen war der Schnitt durchgefärbt. Die Häute wurden im Faß mit Quebrachoextrakt von 14,5° Bé u. pH = 4,2 40 Stdn. lang nachgegerbt. Die Konz. der Brühe sank auf 12° Bé. Quebrachoverbrauch: 19 kg gerbende Stoffe auf 100 kg fertiges Leder. Lederrendement betrug 86,7% auf Salzgewicht u. 70% auf Blößengewicht bezogen. Fertiges Leder (bei W.-Geh. von 18%) 2,7% Fett, 2,1% Asche, 13,5% Auswaschverlust, 33,7% gebundener Gerbstoff u. 29,9% Hautsubstanz. W.-Aufnahme nach 24 Stdn. — 32,8%, beim doppelt-gewalzten Leder — 22,3%. Zerreibfestigkeit: 2,49 kg/qmm, Dehnung: 19,9%. Fertiges Leder war äußerlich von n. Beschaffenheit u. verhielt sich bei der Verarbeitung in der Schuhfabrik wie n. gegerbtes Leder. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewnoi Promyschlennosti i Torgowli] 1929. 48—49. Jan.)

KEIG.

R. S. Edwards, *Die Luftdurchlässigkeit von Leder*. Nach einer kurzen Besprechung der bisherigen Verff. zur Messung der Luftdurchlässigkeit von Leder legt Vf. zwei neue Verff. vor, bei denen das Druckgefälle durch Vakuum erzeugt wird. Verf. 1 erlaubt die Permeabilität von Luft oder irgendwelchen Gasen absolut in CGS-Einheiten zu messen, Verf. 2 ist ein Schnellverf., bei dem das zu untersuchende Leder nicht durch Herausschneiden von Probestücken an Wert verliert. Einzelheiten über die Verff. u. Apparate vgl. Original. Von einer Auswahl Leder wurde die Permeabilität gemessen; sie liegt zwischen 0 (Lackleder) u. 27×10^{-6} CGS-Einheiten (russ. Kalbleder). Vegetabil. Sohlleder zeigen $0,5-1,0 \times 10^{-6}$ Einheiten. Es wurde gefunden, daß die Permeabilität der meisten Leder stark von der Vorbehandlung u. von der Druckdifferenz abhängig ist. Bei vegetabil. gegerbten Sohlledern zeigt sich jedoch eine gewisse Konstanz. Das von M. BERGMANN u. ST. LUDEWIG (C. 1928. II. 1169) bei Verss. mit vegetabil. Sohlledern aufgestellte Gesetz der Durchlässigkeitskonstante ist demnach auf bestimmte Ledersorten, insbesondere vegetabil. Sohlleder zu beschränken. In den Fällen, in denen die Permeabilität mit der Druckdifferenz wechselt, kann angenommen werden, daß die Capillaren, die sich beim Passieren großer Luftmengen erweitert haben, nach Abschluß des Vers. nicht sofort ihren alten Durchmesser wieder einnehmen. (Journ. Int. Soc. Leather Trades' Chemists 14. 392—409. Sept. 1930. London.) GIERTH.

B. Chatzet und G. Sderichin, *Ausarbeitung eines technologischen Prozesses der Schafpelzfabrikation*. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyshlennosti i Torgowli] 1929. 339—41. Juni.) SCHÖNFELD.

M. Schtschibuk, *Methodik der Handschuhlederherstellung*. Für die Gerbung von dünnem (Hunde-) Handschuhleder wird ein Gemisch von 70% H₂O, 5% Al-Alaun, 6% NaCl, 12% Weizenmehl, 0,5% Glycerin (vom Gewicht der gewaschenen Häute) empfohlen. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyshlennosti Torgowli] 1929. 266—67. Mai.) SCHÖNFELD.

G. Powarnin und L. Lawrow, *Über Sämischchromleder*. Es wurde die Zus. der verschiedenen Lederschichten nach der kombinierten Sämisch-Chromgerbung untersucht. Die in Tabellen zusammengestellten Ergebnisse sind im Original einzusehen. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyshlennosti i Torgowli] 1929. 518—19. Sept.) SCHÖNFELD.

J. Morgulis, *Methodologie der Chromlederfabrikation*. Schilderung des Arbeitsganges bei der Chromlederfabrikation. Die Arbeit enthält zahlreiche Analysentabellen über die Zus. der Äscher, der Gerbfl. usw. Das fertige schwarze Chromleder enthält 18% W., 3,39% Fett, 5,56% Asche, davon 5,11% Cr₂O₃, 68,85% Blößensubstanz, 0,30% CaO, D. 0,57; Zerreißfestigkeit 3,79 (Längs-) u. 2,68 kg/mm (Querrichtung). Die Dehnung im Moment des Reißens beträgt 41,3 in der Längs- u. 43,8% in der Querrichtung. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyshlennosti i Torgowli] 1929. 262—63. Mai.) SCHÖNFELD.

—, *Die Herstellung von Leder für Webvögel*. Beschreibung eines Gerbverf. für Webvögelleder von der Rohhaut bis zum zugerichteten Leder. (Halle aux cuirs [Suppl. techn.] 1930. 263—67. 21/9.) GIERTH.

S. Balachowski, *Über das Vergären des Zuckers in Gerbextrakten*. Sich selbst überlassener, filtrierter Weidenrindenextrakt zeigte vom 4. Tage an eine starke Abnahme des Zuckergeh., u. vom 9. Tage an änderte sich der Zuckergeh. nur wenig; eine größere Bldg. von Säure auf Kosten des Zuckers kann nicht stattfinden. Das Verhältnis: an Gerbstoff gebundener Zucker:freier Zucker ist sehr veränderlich. Sowohl in sterilisiertem, wie in infiziertem Extrakt findet in den ersten Tagen eine starke Zunahme des freien (d. h. des nach Fällen in das Filtrat übergehenden) Zuckers statt, entstanden aus gebundenem Zucker. In einem sterilen Extrakt fand nach 15 Tagen eine Verdoppelung des Geh. an freiem Zucker statt. Die Frage, ob der gebundene Zucker an der Gärung teilnimmt, konnte noch nicht klar gelöst werden. Die Konz. der Extrakte hat keinen größeren Einfluß auf die Dauer der Gärung. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyshlennosti i Torgowli] 1929. 511—12. Sept.) SCHÖNFELD.

M. Mesheninow, *Gerbstoffhaltige Pflanzen des Nordkavkasus und die Möglichkeit ihrer Verwertung in der Lederfabrikation*. Spezif. kaukas. Gerbstoffpflanzen sind Skumpia (*Rhus cotinus* L.; *Cotinus Cogyria* Scop) u. Sumach (*Rhus coriaria* L.). Mittlerer Gerbstoffgeh. der Skumpia 15,5%, Nichtgerbstoffe 17,0%. Die Gerbstoffe von Skumpia u. Sumach sind fast ausschließlich in den Blättern konzentriert; die Zweige

enthalten nur 2,1% Gerbstoff. Die Sumachblätter enthalten 18,5% Gerbstoffe u. 15,0% Nichtgerbstoffe. Die Extraktion der Skumpiablätter in einer Laboratoriums-diffusionsbatterie ergibt eine Gerbbrühe mit 55 g/l Gerbstoffgeh. (7,5° Bé). Die Konz. auf 14° Bé ändert nicht das Verhältnis Gerbstoffe:Nichtgerbstoffe, Verdampfen zur Trockne führt zu einem Gerbstoffverlust. Der Trockenrückstand ist eine hygroskop. dunkelbraune M. Die Skumpiagerbbrühe ist in reinem Zustande nur für die Gerbung von Schaf- u. Ziegenleder geeignet. — *Cornus mas. L.* (russ.: „Kisil“). Mittlerer Gerbstoffgeh. der Blätter 10,1% (5,8—12,8%); die Gerbstoffe sind leicht extrahierbar. Ist als Gerbmateriale der Skumpia überlegen. Der Gerbstoff des „Kisil“ gehört der Pyrogallolreihe an. — *Carpinus duinensis Scop.* Die Blätter enthalten 9,8% Gerbstoffe, 16,8% Nichtgerbstoffe. Die Rinde enthält 3,7—7% Gerbstoffe, 5—6% Nichtgerbstoffe. — *Rhododendron ponticum L. u. Rh. caucasicum Pall* enthält (Blätter) ca. 10% Gerbstoffe. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1929. 367—70. Juni.) SCHÖNFELD.

A. Sawadski, *Über Jakuter Gerbstoffe*. Zus. der Jakuter Weiden- (I), Tannen- (II) u. Birkenrinde (III): I: Gerbstoffe 6,92—12,05; Nichtgerbstoffe 7,74—10,78, Unl. 58,20—68,50%; Zucker 2,08—4,66%. II: Gerbstoffe 4,86—9,58, Nichtgerbstoffe 3,54—6,13, Unl. 73,06—73,88%, Zucker 1,13—2,69%. III: Gerbstoffe 4,88—6,0, Nichtgerbstoffe 8,95—10,20, Unl. 70,80—73,17%, Zucker 3,26—3,56%. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1929. 370. Juni. Nishni Nowgorod.) SCHÖNFELD.

D. Lewin, *Die Gerbstoffe Burjatiens*. Analytisches über Gerbstoffgeh., Trocknung u. Anwendung von *Badan* in der Gerberei (Gerbstoffgeh. bis 20%). (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1929. 506—07. Sept.) SCHÖNFELD.

Yoshisuke Uyeda, *Über japanische färbende Gerbstoffe*. VII. Bemerkung zur analytischen Technik (Fortsetzung). Die experimentelle Diskussion der Cinchoninmethode. (VI. vgl. Journ. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] 31. 994.) In Fortsetzung der Arbeit wurde reines Tannin (KAHLBAUM) u. der färbende Gerbstoff von YASHAGUSHI (*Alnus sibirica*) unter verschiedenen Bedingungen analysiert. Nach Unters. der Wrkg. der Bedingungen auf das Analysenergebnis wird ein geeignetes Verf. vorgeschlagen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 228 B—31 B. Juni 1930. Kanazawa, Higher Techn. School, Department of Applied Chem.) GIERTH.

I. Tolski, *Tannenrinde als Gerbmateriale*. Der Gerbstoffgeh. der Tannenrinde nimmt mit dem Alter der Bäume ab. Rinde von 20-jährigen Bäumen enthält 4,3% Gerbstoff, diejenige von 80-jährigen Bäumen 2,2%. Der Gerbstoffgeh. der Rinde ist von der Lage derselben am Stamme abhängig. So enthält die Rinde vom unteren Teil des Stammes 3,4% Gerbstoff, in der Höhe von 10 m — 10,9% u. von der Baumkrone 13,9% Gerbstoff. Der Geh. an Gesamtlöslichem nimmt mit der Höhe am Stamme ebenfalls zu. Um die Menge an Gesamtlöslichem zu erhöhen, wurde dem Extraktionswasser Bisulfit zugesetzt. Der Geh. an Gesamtlöslichem steigt hierbei um 40% u. an Gerbstoff um 32—35%. Durch fraktioniertes Auslaugen nach Methode von JAKIMOFF läßt sich die Qualität der Extrakte verbessern. Die Anteilzahlen erhöhen sich von 43 auf 55—56. Der Gerbstoffverlust beträgt dabei ca. 10%. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1929. 58—59. Jan. Leningrad, Lab. f. Gerbmateriale. Staatl. Inst. f. angewandte Chemie.) KEIGUELOUKIS.

M. Kutowski, *Qualität der Weidenrinden*. Analyt. Angaben über eine größere Anzahl russ. Weidenrindenextrakte. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1929. 505—06. Sept.) SCHÖNFELD.

P. Iwannikow, *Darstellung und Untersuchung des Gerbextraktes aus den Samen von Rheum tataricum*. Es wird über Verss. zur Gewinnung von Gerbbrühen aus Rheum tataricum-Samen berichtet. Gerbverss. (an Sohlleder) waren befriedigend. Genauere Analysendaten fehlen. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1929. 516—17. Sept.) SCHÖNFELD.

A. Kostenko und **A. Fridland**, *Färben von Chromleder*. Befriedigende Resultate werden beim Färben des Leders mit bas. Farbstoffen bei vorangehender Erzeugung eines dunklen Fonds erzielt; bei diesem Verf. färbt sich Leder nur an der Oberfläche. Um nach diesem Verf. ein gutes Braun zu erhalten, ist Anwendung von *Auramin* oder *Lederbraun 59* unerlässlich. Weidenrindenextrakt ergibt im Vergleich zu „Corona“ einen weniger rötlichen u. weniger lebhaften Farbton. *Bismarckbraun* liefert eine schmutz-

zige Färbung. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyshlennosti i Torgowli 1929. 497—99. Sept.)

SCHÖNFELD.

M. Dohogne, *Die Deckfarben, ihre Anwendung in der Gerberei und ihre Analyse*. Vf. schildert den Stand der Forschung über die wasserlöslichen u. die Kolloidiumdeckfarben, beschreibt die Verff. zum Auftragen auf Leder u. bringt Vorschläge für eine systemat. physikal. u. chem. Unters. der Deckfarben des Handels u. der damit gefärbten Leder. (Cuir techn. 23. 352—59. 1/10. 1930.)

GIERTH.

Otto Merz, *Lederlacke und Nitrocelluloselederdeckfarben*. Ledersorten, deren Eig. u. Prüfung. Albuminfarben. Nitrocellulosedeckfarben. Weichmacher. Auftragen der Nitrocellulosedeckfarben. Reibechtheit u. Schutzlack. Prakt. Prüfung der Lederdeckfarbe. (Nitrocellulose 1. 73—75. Juni 1930.)

KÖNIG.

A. Jamet, *Beitrag zur Prüfung des offiziellen Hautpulvers auf seinen p_H-Wert*. Nach der provisor. international-offiziellen Methode der quantitativen Gerbstoffanalyse sind 7 g lufttrockenes Hautpulver mit 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KCl zu behandeln u. dann über ein Papierfilter zu filtrieren. Der p_H-Wert des Filtrats muß zwischen 5,0 u. 5,4 liegen. Vf. stellte fest, daß dieser p_H-Wert mehr oder weniger stark vom verwendeten Filtrierpapier, das entweder rein sauer oder leicht alkal. reagiert, abhängig ist. Während die nicht filtrierten Lsgg. von 3 Hautpulverproben die p_H-Werte 5,7, 5,1 u. 5,3 hatten, lagen die entsprechenden p_H-Werte der durch Filter S. & S. 590 filtrierten Lsgg. bei 5,4, 4,95 u. 5,2, der durch Filter S. & S. 597 filtrierten Lsgg. bei 5,9, 5,6 u. 5,85. Vorheriges Auswaschen des Filters zur Umgehung dieser Fehlerquelle erscheint Vf. zu umständlich. Eine weitere Fehlerquelle der Methode liegt darin, ob das zur Herst. der KCl-Lsg. benutzte W. abgekocht wurde oder nicht. Je nachdem liegt der p_H-Wert der KCl-Lsg. bei 5,9 oder 5,6. Vf. schlägt vor, an Stelle der internationalen offiziellen Methode ein Verf. von MEUNIER u. CHAMBARDE zu benutzen, das anstatt mit $\frac{1}{10}$ -n. KCl-Lsg. mit reiner Essigsäurelsg. vom p_H = 5,5 arbeitet. (Cuir techn. 23. 363—64. 1/10. 1930.)

GIERTH.

A. de la Bruère, *Die p_H-Messung von reinen Kastaniextrakten mit Hilfe der Chinhydronelektrode*. Vf. beschreibt ein Verf. zur Messung des p_H-Werts von reinen Kastaniextrakten mit der Chinhydronelektrode. Für 50 ccm analysenstarke Lsg. werden 0,5 g Chinhydrone verwendet. Die Konz. der Gerbrühe ist von untergeordneter Bedeutung. (Cuir techn. 23. 360—62. 1/10. 1930.)

GIERTH.

N. Tschernow und **E. Nisnewitsch**, *Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration von Fichtenrinden- und Weidenrindenbrühen auf die Ergebnisse der Analyse nach der offiziellen Methode*. Die Gerbrinden wurden im Laboratorium ausgelaut. Die erhaltenen Brühen wurden abgekühlt u. auf Analysenstärke verd. p_H-Werte derselben wurden mit Hilfe von NaOH u. HCl verändert, worauf die Brühen nach der offiziellen Methode analysiert wurden. Mit der Veränderung des natürlichen p_H-Wertes der Gerbrühen sowohl nach alkal., als auch nach saurem Gebiet nimmt der Geh. an Nichtgerbstoffen zu, an gerbenden Stoffen ab. Scharfe Verringerung des Gerbstoffgeh. ist für Weide bei p_H = 9,00, für Fichte bei p_H = 8,75 zu beobachten. Für Weide ist eine unbedeutende Zunahme an Gerbstoffgeh. bei p_H = 4, für Fichte bei p_H = 3,1 zu verzeichnen. Für Fichte ist der Gerbstoffgeh. im p_H-Gebiet von 4,5—6 konstant. Der Geh. an Gesamtlöslichem nimmt im alkal. Gebiet zu u. im sauren ab. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyshlennosti i Torgowli] 1929. 50—51. Jan.)

KEIGUELOUKIS.

M. Kotow und **B. Zuckerman**, *Methodik des fraktionierten Aussalzens in der verfeinerten gravimetrischen Modifikation für die Untersuchung der kolloidalen Natur pflanzlicher Gerbrühen und Extrakte*. Die Aussalzmethode von STIASNY u. SALOMON u. von BJELKIN, sowie die offizielle Methode der Gerbstoffanalyse u. die von WILSON werden bzgl. ihrer Brauchbarkeit für die Beurteilung des Kolloidcharakters der Gerbstoffe krit. erörtert. Vff. bringen gewichtsanalyt. Methode mit folgendem Analysengang in Vorschlag: Aussalzung nach STIASNY; Filtration durch SCHOTT-Glasfiltertiegel oder durch Goochtiegel mit Asbesteinlage; Auswaschen der Ndd. auf den Filtern mit NaCl-Lsgg. gleicher Konz. wie diejenigen der zum Aussalzen verwendeten Lsgg.; Lösen der Ndd. auf den Filtern mit W. von 60—70° unter Zusatz von NH₄OH (nach KOTELNIKOW u. J. B. BASS); Behandlung der erhaltenen Lsgg. mit HNO₃ u. Erwärmen bis zur Entfärbung (nach KOTELNIKOW u. BASS), Schaffung eines salpetersauren Mittels; Best. von NaCl in erhaltenen Lsgg. nach VOLHARD (KOTELNIKOW u. BASS). Die Ausführung dieser Methode der fraktionierten Aussalzung wird ausführlich beschrieben u. die rechner. Auswertung der erhaltenen Resultate an einem

Zahlenbeispiel erläutert. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyshlennosti i Torgowli] 1929. 49—50. Jan.) KEIGUELOUKIS.

S. Balachowski, *Zuckerbestimmung in Gerbextrakten*. Beste Resultate werden mit der FOLINSCHEN Methode, die mit kleinen Modifikationen beschrieben wird, erzielt. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyshlennosti i Torgowli] 1929. 512—13. Sept.) SCHÖNFELD.

C. van der Hoeven, *Die Bestimmung der unlöslichen Stoffe in Gerbstoffextrakten*. Vf. führte vergleichende Bestst. des Unlöslichen in Gerbextrakten nach der Filtrationsmethode (BERKEFELD-Kerze), der Sedimentations- u. der Zentrifugiermethode durch, die in Tabellenform wiedergegeben sind. Außer analysenstarken wurden auch konzentriertere Lsgg. (bis 3° Bé. = 72 g fester Extrakt pro l) verwendet. Da die Bestst. durch Sedimentation u. Zentrifugieren sich auf die gleiche theoret. Grundlage (Formel von STOKES) stützen, geben beide Methoden annähernd gleiche Werte, ausgenommen für feste Quebrachoextrakte. Bei Steigerung der Konz. nimmt der Geh. an Unlöslichem zu. Geringe Abweichungen von der Zentrifugierungsdauer sind prakt. bedeutungslos, erst eine erhebliche Verlängerung gibt höhere Ergebnisse. Vf. tritt für die Methode des Zentrifugierens ein. Da sie in wenigen Minuten durchzuführen ist, fallen Fehlerquellen wie Oxydation, Bakterienwrkg., Temperaturänderungen usw. weg. (Collegium 1930. 380—88. Aug. Waalwijk, Reichsversuchsanstalt f. d. Lederind.) GIERTH.

C. van der Hoeven, *Die Fluoreszenzprobe der Gerbstoffe*. Von den pflanzlichen u. den wichtigsten synthet. Gerbstoffen wird tabellar. die an Watte erzeugte Fluoreszenz, a) ohne Zusatz, b) auf Zusatz von Säure u. c) auf Zusatz von Alkali nach ihrem Farbton charakterisiert. (Collegium 1930. 414—19. Sept. Waalwijk, Reichsversuchsanstalt f. d. Lederind.) GIERTH.

N. N. Murawiew U. S. S. R., *Gerben von Blößen*. Die Blößen werden 2—3 Tage mit einer wss. Lsg. von Diazoniumsalzen organ. oder anorgan. Säuren, wie den Diazoniumsalzen des Anilins, Toluidins, p- u. m-Nitroanilins, Dianisidins, Benzidins, p-Nitro-o-anisidins oder α -Naphtholamins, behandelt, worauf gegebenenfalls eine Nachgerbung mit vegetabil. Gerbstoffen erfolgt. (Russ. P. 7770 vom 31/10. 1927, ausg. 30/1. 1929.) RICHTER.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Schweiz, *Färben von Sämischleder mit Schwefel- und Küpenfarbstoffen*. (D. R. P. 509 925 Kl. 8m vom 6/1. 1928, ausg. 14/10. 1930. — C. 1929. I. 3166 [E. P. 303 523].) FRANZ.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

C. N. Ridley, *Moderne Verfahren zur Harzleimherstellung*. Beschreibung der industriellen Verff. zur Gewinnung von Natriumresinat für die Papierleimung. Physikal. u. chem. Einflüsse auf den Herst.-Prozeß. Mit graph. Darst., Tabellen u. schemat. Zeichnungen. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 6. 369—71. Sept. 1930.) KÖNIG.

A. C. Fay, *Die Beziehung von Wasserstoffionenkonzentration zum Bakteriengehalt der Gelatine*. Unters. an 34 Proben von Handelsgelatine ergaben einen wechselnden Geh. derselben an Bakterien (5—20 000 Keime pro g) unabhängig von der [H⁺] der Gelatine, deren p_H zwischen 4,8 u. 6,6 schwankte. Die Haltbarkeitsprüfung ergab, daß bei Zimmertemp. keimarme Gelatinen unter Umständen schneller Verflüssigung zeigten als keimreichere. Im allgemeinen ist saure Rk. günstiger. Die Verbesserung der Herst.-Weise zeigt sich darin, daß die 1927 gesammelten Proben sich bzgl. Bakteriengh. besser verhalten als solche von 1924. (Journ. Dairy Science 11. 313 bis 324. Juli 1928. Manhattan, Kansas, agricult. stat. Sep.) SCHNITZER.

—, *Vereinfachtes Verfahren zur p_H-Messung in Gelatine und Leim*. Beschreibung u. Abb. der Tüpfelapparatur nach Dr. TÖDT, zu beziehen von STRÖHLEIN & Co., G. m. b. H., Düsseldorf. Hinweis auf die große Bedeutung des p_H-Wertes für die Gelatinequellung. (Kunstdünger-u. Leim-Ind. 27. 292—93. 20/10. 1930.) GROSZFELD.

W. Nagel, *Neuere Untersuchungen über Kitte*. II. (I. vgl. C. 1930. I. 155.) Die früheren Unters. (I. c.) wurden fortgesetzt. Es werden die Verhältnisse beim Schwinden u. Treiben des Kittes erörtert u. Meßbestst. ausgeführt. Ein hierzu verwendeter einfacher Apparat wird beschrieben u. die Abhängigkeit der Volumenveränderung von der Zus. ermittelt. Für die Verss. wurden Magnesiaelemente u. Zinkoxychloridkittte verwendet. Es wurde bestätigt, daß Kitte, die zustandekommen, indem sich ein Oxychlorid bildet, ganz gleich, was für Kitte es sind, treiben, wenn die wasserunl. Kom-

ponente im Überschub ist. Kitte mit zu hohem Mg-Geh. erschweren die Unters., weil eine zu große Menge Fl. in die Kittmischung gelangt, u. dadurch Verwerfung oder Krümmung eintritt. Kurven über Volumenänderungen geben die Untersuchungsergebnisse wieder. (Metallbörse 20. 1126—27. 1183—84. 28/5. 1930.) JUNG.

A. G. Beloussowa, M. A. Timochina und A. M. Beloussow, Methode zur raschen Bestimmung der Feuchtigkeit in Leim und Gelatine. In einem abgewogenen Becherglas mit Glasstab werden 30—40 g Durchschnittsprobe in 150 ccm W. auf dem W.-Bade gel. Nach Abkühlen auf Zimmertemp. u. Entfernen des an den Wänden haftenden W. wird gewogen. 2—3 g Gel werden im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 3. 741—46. 1930.) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Hefeleime, bestehend aus einem innigen trocknen Gemisch von Hefe oder Hefeautolysaten mit Alkalihydroxyden oder Salzen alkal. Rk., wobei während oder nach dem Mischen polymere Aldehyde oder Aldehyd abspaltende Substanzen zugesetzt werden können. Das Gemisch ist unbegrenzt haltbar u. wird vor Gebrauch mit W. angerührt. (F. P. 682 622 vom 2/10. 1929, ausg. 30/5. 1930. D. Prior. 12/11. 1928.) SARRE.

Stockholms Benmjölsfabriks Aktiebolag, übert. von: Gustaf Eckerbom, Sandvik, Schweden, Leimperlen mit pulverigem Überzug. (A. P. 1 759 737 vom 3/2. 1928, ausg. 20/5. 1930. Schwed. Prior. 4/2. 1927. — C. 1928. II. 1963 [E. P. 287 128].) SARRE.

Akt.-Ges. für chemische Produkte vorm. H. Scheidemandel, Berlin, Daniel Sakom, Wiesbaden, und Paul Askenasy, Karlsruhe, Verfahren zur Entfernung der an Gelatineperlen anhaftenden Flüssigkeiten. Die Gelatineperlen werden unmittelbar nach der Abkühlung in eine Fl., wie H₂O oder Salzlsg., geleitet, die mit der Kühlfl. nicht mischbar ist, beispielsweise in der Art, daß die Kühlfl., wie Bzl. in einem zylind. Gefäß über H₂O geschichtet wird. (Russ. P. 7816 vom 16/1. 1925, ausg. 28/2. 1929.) RICHTER.

Edmond Louriou, Frankreich, Dichtungsmitel für Automobilkühler, Generatoren, Wasserbehälter etc., bestehend aus 1000 Teilen Na-Stearat, 25 Teilen Zinkpulver, 20 Teilen Bleiglätte u. 10 Teilen Al-Silicat. Das Gemisch wird vorher auf Temp. bis 65° erwärmt u. stellt eine plast. M. dar. (F. P. 688 216 vom 14/1. 1930, ausg. 20/8. 1930.) M. F. MÜLLER.

XXIV. Photographie.

John Eggert, Die Empfindlichkeit photographischer Emulsionen für Röntgenstrahlen in Abhängigkeit von der Korngröße. An sechs Emulsionen mit verschiedener Kornmasse m , aber von gleichem Typus wird festgestellt, daß — wie theoret. zu erwarten — die photograph. Wrkg. von Röntgenstrahlen proportional der Korngröße — in erster Näherung proportional $m^{1/2}$ — ist. Die mittlere Kornmasse wurde durch mkr. Auszählung von Präparaten mit bekanntem AgBr-Geh. ermittelt. Die Schwärzungskurven sind in logarithm. u. in numer. Maßstab dargestellt. Der aufgestellte Satz kann nur für solche Schichten als bewiesen gelten, die nach der Herst.-Art als untereinander verwandt anzusehen sind. Es ist anzunehmen, daß verschiedenartig bereitete Schichten gleicher Korngröße — entsprechend dem Verh. gegen Licht — auch eine etwas verschiedene Empfindlichkeit gegen Röntgenstrahlen aufzuweisen haben. In Zusammenhang hiermit wird auf weitere Analogien zwischen der photograph. Wrkg. von Licht u. Röntgenstrahlen (Desensibilisierung, Verlauf der Schwärzungskurve, Temp.-Abhängigkeit der Empfindlichkeit) hingewiesen. (Ztschr. Elektrochem. 36. 750—53. Sept. 1930. Leipzig.) LESZYNSKI.

W. Seitz und G. Harig, Untersuchung über die Schwärzung photographischer Platten durch Elektronenstrahlen. Die Ergebnisse wurden bereits in den C. 1930. I. 929 u. C. 1930. I. 3514 (NACKEN) referierten Arbeiten mitgeteilt. (Photogr. Korrespondenz 66. 225—34. Sept. 1930. Aachen, Inst. f. theor. Physik d. Techn. Hochschule.) LESZYNSKI.

Eug. Wassmer, Manoel Valladarès und Michel Patry, Der Antagonismus der Strahlungen in ihrer Wirkung auf die photographische Platte. Versuch einer Einordnung der Fluoreszenz der Radiumemanation in die Serie von Wood. Während die β - u. γ -Strahlen der RaEm u. des Ra eine Schwärzung der photograph. Platte hervorrufen, finden Vff., daß die Fluoreszenzstrahlung der RaEm diese Wrkg. zerstört (CLAYDEN-Effekt). Durch eine $\frac{2}{10}$ mm starke Al-Folie wird die Fluoreszenz der RaEm vollkommen ab-

sorbiert. Weitere Verss. zeigen, daß die Fluoreszenz der RaEm auch den Eindruck des Tageslichtes auf der photograph. Platte u. das Tageslicht die Wrkg. der Fluoreszenz umkehren. Die Fluoreszenzstrahlung der RaEm ist nicht in die Serie von WOOD einzuordnen. Da die Fluoreszenz von ZnS, erregt durch β - u. γ -Strahlen, nicht die Wrkg. der Fluoreszenz der RaEm besitzt, ist letztere wahrscheinlich keine einfache Leuchterscheinung. Ob ihre Natur korpuskular von Art der δ - oder Sekundärstrahlen oder äth. ist, bleibt noch zu bestimmen. (Helv. phys. Acta 3. 391—99. 15/10. 1930.) MUTTER.

E.-R. Bullock, *Über die spontane Verstärkung des latenten Bildes zwischen Exposition und Entwicklung*. II. (I. vgl. C. 1930. II. 185.) Die Verstärkung des latenten Bildes nach der Exposition durchläuft mit wachsender Belichtung ein Maximum, das bei einer D. von 0,6 liegt, wenn die Entw.-Bedingungen entsprechend $\gamma = 1$ gewählt werden. Mit wachsender Entw.-Zeit durchläuft die Verstärkung ein Maximum, dessen Lage einem γ -Wert ~ 1 entspricht. Mit wachsender Dauer der Zeitspanne zwischen Exposition u. Entw. (Variation von 0,1—384 min.) folgt der Effekt einer logarithm. Funktion u. scheint schließlich ebenfalls ein Maximum zu durchlaufen. Bei D.D. von etwa 0,6 u. einem γ -Wert von 1 beträgt die Verstärkung zwischen 0,1 u. 1 Minute etwa 5%, zwischen 5 u. 10 Minuten weitere 5%, u. zwischen 10 u. 100 noch einmal 5%. Eine Temp.-Abhängigkeit des Effektes (zwischen 6 u. 20°) war nicht festzustellen. — Zur Deutung des Effektes wird eine Arbeitshypothese auf Grund der TRIVELLISCHEN Theorie gegeben. (Science Ind. photographiques [2] 1. 321—25. 366—71. Okt. 1930. Rochester, Kodak-Lab. Comm. No. 425.) LESZYNSKI.

J. Narbutt, *Ein einfacher Nachweis des Herscheleffektes auf beliebig empfindlichen photographischen Entwicklungspapieren*. (Vgl. C. 1930. II. 2602.) Um den Herscheleffekt an Entwicklungspapieren ohne vorherige Desensibilisierung leicht nachweisen zu können, empfiehlt Vf., zwischen die vorbelichtete Schicht des Papiers u. einem Rotfilter im Kopierahmen ein schwarzes Papier mit mehreren rechteckigen Ausschnitten zu legen. Von den Ausschnitten bleibt einer frei, die übrigen sind mit einer steigenden Anzahl Streifen weißen Schreibpapiers zu bedecken. Vf. führt die vorteilhafte Wrkg. des Schreibpapiers nicht nur auf Intensitätsschwächung zurück, sondern auch auf eine Änderung der Zus. des Lichtes infolge der Absorption. Der Herscheleffekt läßt sich auf diese Weise auch an Platten von hoher Empfindlichkeit ohne Desensibilisierung feststellen. (Photogr. Industrie 28. 1121—22. 15/10. 1930.) MUTTER.

A. Reyckler, *Das Quecksilberchlorid und die photographische Platte*. (Vgl. C. 1929. II. 2137.) Verss. über die Einw. von HgCl₂ auf photograph. Schichten. (Bull. Soc. chim. Belg. 39. 374—78. Aug./Sept. 1930.) LESZYNSKI.

C. E. Kenneth Mees, *Photographische Sensibilisatoren für das Ultrarot*. Histor. Bemerkungen zur Entw. der Ultrarotsensibilisation. Anstoß zu den letzten Fortschritten auf diesem Gebiete gaben nicht die Erfordernisse der Kinematographie, sondern die der astronom. Photographie. (Nature 126. 471—72. 27/9. 1930. Rochester, Kodak Res. Co.) LESZYNSKI.

A. Trumm, *Die Fabrikation des photographischen Films*. Zusammenfassende Darst. unter besonderer Berücksichtigung der Herst. des Schichtträgers. (Nitrocellulose 1. 53—56. Mai 1930.) LESZYNSKI.

O. Mente, *Zur Behandlung höchstempfindlicher Filme*. Vf. weist auf die Gefahr der Verschleierung hin, die bei reichlicher Belichtung durch falsches Licht vom Objektiv u. durch Reflexe vom Balgen verursacht werden können. Er empfiehlt, die Entw. mit einem langsam arbeitenden Entwickler vorzunehmen. (Photogr. Industrie 28. 1066—67. 1/10. 1930.) LEISTNER.

J. I. Crabtree, *Die Praxis des Entwickelns und Kopierens*. I. Nach Hervorhebung der Vorteile maschineller Entwicklungseinrichtungen bespricht Vf. den Einfluß verschiedener Entwicklerarten u. den der einzelnen Komponenten. (Brit. Journ. Photography 77. 487—89. 15/8. 1930.) LEISTNER.

J. I. Crabtree, *Die Praxis des Entwickelns und Kopierens*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Über den Einfluß der Entwicklungszeit auf Körnigkeit, Kontrast u. Schleier u. den Einfluß der Bewegung des Films im Entwickler auf die Dichte. Vorrichtungen zur Regelung der Temp. (Brit. Journ. Photography 77. 506—08. 22/8. 1930.) LEISTNER.

J. I. Crabtree, *Die Praxis des Entwickelns und Kopierens*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Die chem. Vorgänge während der Entw.; über die verzögernde Wrkg. der Entwicklerumsetzungsprodd. u. die Regenerierung des Entwicklers. Methoden zur Prüfung des Entwicklers u. Vergleich verschiedener Entwicklerformeln. (Brit. Journ. Photography 77. 521—24. 29/8. 1930.) LEISTNER.

J. I. Crabtree, *Die Praxis des Entwickelns und Kopierens*. IV. (III. vgl. vorst. Ref.) Über das Fixieren, die erforderliche Fixierzeit, Härtefixierbäder u. die Regenerierung des Bades. Schwierigkeiten beim Fixieren. Über das Auswaschen u. eine neue Prüfung auf Thiosulfat mit HgCl_2 u. KBr. (Brit. Journ. Photography 77. 552 bis 554. 12/9. 1930.)

LEISTNER.

J. I. Crabtree, *Die Praxis des Entwickelns und Kopierens*. V. (IV. vgl. vorst. Ref.) Über Trocknung u. Hilfsmittel zur Konstanthaltung der Temp. u. Luftfeuchtigkeit. Eine Methode zur Entfernung der non-curling-Schicht von Filmen. (Brit. Journ. Photography 77. 572—74. 19/9. 1930.)

LEISTNER.

—, *Entwickler in konzentrierten Lösungen*. Vf. gibt Rezepte für konz. Vorratsslgg. von Brenzcatechin, Paramidophenol, Hydrochinon, Glycin, Metol-Hydrochinon u. Chloranol. (Rev. Française Photographie 11. 293—95. 1/10. 1930.)

LEISTNER.

L. Lobel und M. Dubois, *Die Praxis der Umkehrentwicklung auf Papier* (Science Ind. photographiques [2]. 1. 358—59. Sept. 1930. — C. 1930. II. 2603.)

LEISTNER.

Felix Formstecher, *Die Erweiterung des Kopierumfangs bei Entwicklungspapieren*. Vf. empfiehlt geteilte Entw., um den gleichen Belichtungsumfang wie bei Auskopieremulsion bei gleichem Gamma zu erreichen. Für die erste Entw. wird ein stark verdünnter Metol-Hydrochinonentwickler verwendet, u. dann mit einer Lsg. von Na_2CO_3 u. KBr nachbehandelt. (Photogr. Industrie 28. 1152—54. 22/10. 1930. Mimosa-Labor.)

LEISTNER.

R. R. Rawkins, *Über die Tonung von Chlor-Bromsilberdrucken*. (Vgl. C. 1930. II. 1483.) Vf. bespricht die Bedingungen, von denen eine gute Tonung durch Entw. abhängt. Von den Methoden der nachträglichen Tonung findet Vf. am besten die der teilweisen Bleichung mit saurem KMnO_4 u. nachfolgender Tonung mit Na_2S ohne Zwischenwässerung. Für diese Methode sind genaue Anweisungen gegeben. (Brit. Journ. Photography 77. 640—41. 24/10. 1930.)

LEISTNER.

Henry W. Bennett, *Die Tonung von Chlor-Bromsilber- und Gaslichtpapieren*. Arbeitsvorschriften für Schwefeltonung von Gaslichtpapieren. Der erzielte Ton hängt von der Entw. ab. Vf. gibt ein Amidol- u. ein Metol-Hydrochinonentwicklerrezept. (Brit. Journ. Photography 77. 596—97. 3/10. 1930.)

LEISTNER.

Leonard G. Gabriel, *Die Herstellung von Bromöldrucken für Umdruck*. Vf. empfiehlt für die Entw. die Faktorenmethode mit einem Amidolentwickler, dessen Zus. angegeben wird. Unters. des Einflusses des Entw.-Faktors; der Härte des W. u. der Konsistenz der Farbe. (Brit. Journ. Photography 77. 579—80. 26/9. 1930.)

LEISTNER.

O. Mente, *Ein neues farbenphotographisches Verfahren*. Beschreibung des von PILLER ausgearbeiteten Verf., bei dem eine panchromat. Schicht hinter einem regelmäßigen Rot-Grün-Blau-Streifenraster belichtet wird. Das Negativ wird dann auf eine Chlor-Bromsilberschicht kopiert, die auf eine reflektierende Unterlage (Aluminiumfolie) gegossen ist. Diese trägt unter der Emulsion ein Streifenraster, das mit dem bei der Aufnahme verwendeten genau übereinstimmt; beim Kopieren muß der hinter dem z. B. roten Filterstreifen entstandene Negativstreifen mit dem roten Streifen der Aluminiumfolie zur Deckung gebracht werden. Nach der Fertigbehandlung sieht man ein farbiges Aufsichtsbild. (Ztschr. Deutschl. Buchdrucker 42. 859—61. 24/10. 1930.)

LEISTNER.

D. Brent McRae und Richard C. Tolman, *Die Reflexion und Transmission von Licht durch photographische Platten*. Es wird die Reflexion u. Transmission von Licht verschiedener Wellenlängen durch unexponierte photograph. Platten (Eastman 40) untersucht. Die gefundene Wellenlängenabhängigkeit entspricht der der photograph. Empfindlichkeit. Die Durchlässigkeit der Schicht bleibt konstant, solange keine sichtbare Schwärzung zu beobachten ist. Im photograph. Gebiet erreicht die Absorption hohe Werte (86 $\frac{1}{10}$). (Journ. opt. Soc. America 20. 565—72. Okt. 1930. Pasadena, California Ins. of Techn.)

LESZYNSKI.

D. Cooksey und C. D. Cooksey, *Unbrauchbarkeit photographischer Emulsionen auf Glas zur Registrierung von Entfernungen und Methode zur Verminderung dieses Fehlers*. An photograph. Platten sind Verschiebungen zwischen der Position des latenten u. der des entwickelten Bildes festzustellen, die auf Spannungen in der unentwickelten Gelatine zurückzuführen sind. Dieser Mangel kann stark vermindert werden durch Wässern der Platten u. darauf folgendes Entwässern mittels Alkohol. Vff. bezeichnen diese Behandlung mit Normalisieren („normalizing“). Die größte beobachtete Verschiebung zwischen der Position des latenten u. der des entwickelten Bildes betrug $9\ \mu$ ohne u. $2,2\ \mu$ mit normalisierender Behandlung. Im Mittel setzte die Normali-

sierung die Verschiebung auf etwa $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Wertes herab. (Physical Rev. [2] 36. 80—84. 1/7. 1930. Yale Univ., Sloane Physics Lab.) LESZYNSKI.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Gerhard Ollendorff, Wolfen b. Bitterfeld), *Photographischer Rollfilm*, bei dem das Vorderende des Filmstreifens oder einer Verlängerung des Filmstreifens auf dem Schutzpapierstreifen, z. B. durch Aufkleben, befestigt ist, dad. gek., daß dieses vordere Ende durch einen Schlitz des Schutzpapierstreifens hindurchgeführt u. auf der Außenseite dieses Streifens befestigt ist. (D. R. P. 509 592 Kl. 57 b vom 9/12. 1927, ausg. 10/10. 1930. F. P. 663594 vom 6/11. 1928, ausg. 22/8. 1929. D. Prior. 8/12. 1927.) GROTE.

Safety Cinematograph and Photographic Films Ltd. Soc. An. Belge „Safety Films“ (Erfinder: Percy Edward Dyer und James Mac Kee Hannah, England), *Herstellung photographischer Filme*. (Aust. P. 23 681/1929 vom 18/9. 1929, ausg. 17/6. 1930. — C. 1929. II. 2630 [F. P. 658001].) GROTE.

Kodak Ltd., London, übert. von: **Kenneth Claude Devereaux Hickman**, Rochester, Amerika, *Rollfilm mit einem an der Rückseite vorgesehenen, die Lichthofbildung vermeidenden Farbstoff*. Die Filmrückseite ist mit einem das aktin. Licht absorbierenden Farbstoff oder einer Mischung aus solchen Farbstoffen imprägniert, die durch W. nicht entfernbar sind, dagegen durch die gewöhnlichen photograph. Bäder entfernt werden. Die Rückseite ist geglättet. (E. P. 280162 vom 18/3. 1927, Auszug veröff. 30/12. 1927. A. Prior. 4/11. 1926. Oe. P. 119114 vom 27/5. 1927, ausg. 25/9. 1930. A. Prior. 4/11. 1926.) GROTE.

Société Industrielle d'Applications Photographiques Soc. Anon., Paris, *Lichtempfindliches Häutchen*. (Schwz. P. 139 835 vom 3/12. 1928, ausg. 1/8. 1930. F. Prior. 7/12. 1927. — C. 1929. I. 1776 [E. P. 301 879].) GROTE.

Société Industrielle d'Applications Photographiques, Soc. Anon., *Flammensichere Filme*. (Schwz. P. 138 609 vom 3/12. 1928, ausg. 16/5. 1930. F. Prior. 7/12. 1927 u. 10/2. 1928. — C. 1929. I. 1776 [E. P. 301 879] u. C. 1929. II. 824 [E. P. 305 653].) FRANZ.

Wilfred Trevor Leigh Becker und Leslie Walter Oliver, London, *Herstellung von photographischen Bildern auf einem durchsichtigen Häutchen*. (D. R. P. 510 010 Kl. 57b vom 19/4. 1929, ausg. 15/10. 1930. E. Prior. 26/5. 1928. — C. 1930. I. 1887 [E. P. 317 909].) GROTE.

Ludwig Maria Dieterich, Forest Hill, New Jersey, Amerika, *Herstellung von photographischen Bildern mit Tiefenwirkung*, 1. dad. gek., daß auf einer lichtempfindlichen Schicht mehrere gleich große, sich deckende Bilder eines Objekts oder einer Scene erzeugt werden, deren jedes einer Aufnahme bei Einstellung der Kamera auf eine besondere Bildschärfenebene entspricht. — 2. dad. gek., daß die Bilder in rascher Aufeinanderfolge aufgenommen werden. — 3. dad. gek., daß der Abstand zwischen den beiden Grenzbildschärfenebenen bei den Aufnahmen wesentlich stetig durchgemessen wird, entsprechend einer unendlich großen Zahl einander überlagerter Bilder. — Nach den weiteren Unteransprüchen werden die Bilder durch Bewegung von Teilen des Objektivsystems gegeneinander erzeugt. Das Verf. eignet sich vor allem für Kinoproduktionen. (D. R. P. 509 879 Kl. 57b vom 26/8. 1927, ausg. 14/10. 1930.) GROTE.

Film Ozaphane, Paris, *Herstellung lichtempfindlicher Schichten mittels Diazoverbindungen*. (E. P. 318 511 vom 6/8. 1929, Auszug veröff. 30/10. 1929. F. Prior. 4/9. 1928. — C. 1930. II. 186 [D. R. P. 492856].) GROTE.

Chemische Fabrik L. van der Grinten, Holland, *Diazotypie*. (Jugoslaw. P. 6024 vom 1/6. 1927, ausg. 15/6. 1929. — C. 1928. I. 2768 [F. P. 633 319].) SCHÖNF.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Herstellung von Diazotypien*. (Schwed. P. 63 005 vom 7/11. 1922, ausg. 17/5. 1927. — C. 1924. I. 1614 [D. R. P. 386434].) GROTE.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. (Erfinder: Hermann Neuroth, Biebrich a. Rh.), *Herstellung von lichtempfindlichen Schichten*, 1. dad. gek., daß *Arylazide* gemeinsam mit aromat. Phenolen, Aminen oder Aminophenolen auf eine Unterlage aufgebracht werden. — 2. dad. gek., daß eine nach Anspruch 1 hergestellte Schicht unter einer Vorlage belichtet wird u. anschließend die nicht in Rk. getretenen Stoffe, zweckmäßig durch Behandlung mit einem Lösungsm., entfernt werden. — Beispiel: 1,4 Gewichtsteile Na-Salz der *5-Azido-2-oxybenzoesäure* werden in 33 Raumteilen W. gel. u. mit einer Lsg. von 0,8 Gewichtsteilen *Resorcin* in 8 Raumteilen W. versetzt. Diese Lsg. wird mit oder ohne Gelatine auf eine Unterlage aufgebracht u. belichtet. Man

erhält ein Bild in roten Tönen. (D. R. P. 510 165 Kl. 57b vom 22/10. 1929, ausg. 16/10. 1930.) GROTE.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Halbarmachen von Diazotypien*. Der lichtempfindlichen Schicht werden S-Verbb., wie Drivv. der Thiokohlensäure, insbesondere *Thioharnstoff*, einverleibt. (F. P. 687 956 vom 15/2. 1929, ausg. 18/8. 1930. D. Prior. 16/2. 1928.) GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Konrad Hebbel** und **Alfred Miller**, Dessau), *Herstellung von Reflexkopien*, 1. dad. gek., daß die in bekannter Weise auf lichtempfindlichen Halogensilbergelatineschichten hergestellten u. entwickelten Kopien ohne Fixierung durch Behandlung mit Lsgg. von H_2O_2 oder von Peroxyden von den stark silberhaltigen Teilen der Gelatineschicht befreit werden, worauf das Halogensilber in den stehengebliebenen Schichtteilen bei Lichtzutritt entwickelt wird. — 2. dad. gek., daß nach der Entw. zunächst das nicht belichtete Ag-Salz ausfixiert wird u. nach der Behandlung mit den oxydierenden Lsgg. die nicht ausgewaschenen Teile der Gelatineschicht angefärbt werden. — 3. dad. gek., daß die Kopien mit einem härtenden Entwickler hervorgerufen, diffus belichtet u. danach mit einem nicht härtenden Entwickler behandelt werden, worauf die nicht gehärteten Schichtteile mit Hilfe der oxydierenden Lsgg. entfernt werden. — Nach den weiteren Ansprüchen können auch zwei lichtempfindliche Schichten übereinander angeordnet werden. (D. R. P. 509 762 Kl. 57b vom 11/4. 1929, ausg. 11/10. 1930.) GROTE.

Victor von Gerdanovits, Temesvar, Rumänien, *Herstellung von Rastern, insbesondere Mehrfarbenrastern*, 1. dad. gek., daß zur Aufnahme des Rasters als Zwischenträger Gummi oder gummiähnlich wirkender Stoff dient, auf den der Raster in ausgedehntem u. angespanntem Zustande aufgetragen wird, um dann auf den eigentlichen Rasterträger übertragen zu werden, nachdem vorher der als Zwischenträger dienende Stoff sich, die Abmessungen der spannungslosen Ruhelage einnehmend, zusammengezogen hat bzw. nochmals so gespannt u. ausgedehnt worden ist, daß ein möglichst feiner Raster entsteht. — 2. dad. gek., daß ein auf eine Gummifläche durch Druck aufgetragener Raster am Rasterträger aufgeklebt u. durch Abziehen des Gummibandes vom Raster übertragen wird. — Nach den weiteren Unteransprüchen besteht der Rasterträger aus Harz bzw. Kunstharz, während die Rasterelemente in den verschiedenen Farben gleichzeitig aufgetragen werden, z. B. in Farben verschiedener chem. Eigg. Der die Rasterelemente bildende Stoff kann auch in sich eine lichtempfindliche Emulsion enthalten oder aus einer lichtempfindlichen Emulsion bestehen, die z. B. in Form von aus Düsen gespritzten Kunstfäden aufgetragen wird. (D. R. P. 510 011 Kl. 57b vom 10/8. 1929, ausg. 15/10. 1930.) GROTE.

Charles Ruzicka, London, *Herstellung von Farbrastern für die Farbenphotographie*. Wss. Lsgg. gehärteter Gelatine oder Hausenblase werden in den drei Grundfarben gefärbt, in den Gallertzustand übergeführt u. in kleine Stücke zerschnitten, die nach scharfem Trocknen gepulvert, innig gemischt u. in eine Lsg. von Nitrocellulose eingebracht werden. (E. P. 326 764 vom 13/12. 1928, ausg. 3/4. 1930.) GROTE.

Charles Ruzicka, London, *Herstellung von Farbrastern für die Farbenphotographie*. In Celluloid werden feine, in den drei Grundfarben gefärbte Kügelchen aus Glas, transparentem Metall oder einem Mineral gebettet. (E. P. 326 779 vom 13/12. 1928, ausg. 3/4. 1930.) GROTE.

Charles Ruzicka, London, *Herstellung von Farbrastern für die Farbenphotographie*. Mit organ. Farbstoffen gefärbte Lsgg. eines Leimstoffes, wie Gelatine, werden durch A. in feinen Teilchen ausgefällt, mit H_2CO gehärtet u. unl. gemacht u. dann auf einen Träger wie Glas oder Film aufgebracht. (E. P. 326 780 vom 13/12. 1928, ausg. 3/4. 1930.) GROTE.

Charles Ruzicka, London, *Herstellung von positiven Farbrastern für die Farbenphotographie*. Um die Reflexwirkung u. damit die Brillanz der Aufsichtsfarbbilder mit Linienrastern zu erhöhen, wird auf die Papierunterlage metallisches Ag nach dem Spritzverf. oder in Form von Folien aufgebracht. (E. P. 326 781 vom 13/12. 1928, ausg. 3/4. 1930.) GROTE.

Water Chapman, London, *Herstellung von Mehrfarbenrasterpositiven*. Die drei Teilfarbenegative werden auf einen Träger kopiert, der mit einem Linienraster in den drei Grundfarben versehen ist. Beim Kopieren wird zwischen Negativ u. Positiv ein Raster mit undurchsichtigen Linien geschaltet, der bei jedem Negativ um eine Linienbreite verschoben wird. (E. P. 327 200 vom 3/1. 1929, ausg. 24/4. 1930.) GROTE

Harold Wade, London (Erfinder: **Thomas Thorne Baker**), *Kopieren von Farbrasterplatten*. (Aust. P. 18 232/1929 vom 5/2. 1929, ausg. 1/4. 1930. E. Prior. 8/8. 1928. — C. 1930. II. 1486 [E. P. 322 231].) GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **W. W. Groves**, London, *Filter für ultraviolettes Licht*. (E. P. 331 154 vom 9/10. 1929, ausg. 17/7. 1930. — C. 1930. II. 1488 [D. R. P. 499 017].) GROTE.

Electrical Research Products, Inc., New York, *Herstellung von photographischen Filmen für lebende Bilder u. dgl.* (D. R. P. 508 938 Kl. 57 b vom 25/8. 1929, ausg. 3/10. 1930. A. Prior. 25/9. 1928. — C. 1930. II. 1184 [F. P. 680 818].) GROTE.

Kodak Ltd., London, übert. von: **Robert Noel Titus**, Amerika, Rochester, *Kennzeichnung von Kinofilmen*. Um Kinofilme mit schon vor der Belichtung sichtbaren Kennzeichen, wie Längensignierungen, zu versehen, die nicht entfernbar sind, wird zum Aufdrucken der Zeichen eine Fl. benutzt, die eine S-Verb. enthält, die durch Rk. mit dem Halogensilber sofort ein sichtbares Bild ergibt. Die Fl. besteht z. B. aus 20 g Na₂S, 100 ccm W. u. 10% Gummi arabicum. (E. P. 327 365 vom 23/7. 1929, ausg. 24/4. 1930. A. Prior. 1/3. 1929.) GROTE.

Soc. anon. des Établissements Gaumont, Frankreich, Seine, *Herstellung von Tombildfilmen*. Die kinematograph. Bilder werden in Dichromatgelatine oder nach dem Beizverfahren hergestellt, wobei sie in einer Farbe angefärbt werden, die für ultraviolette Strahlen vollkommen durchlässig ist, während die Tonaufzeichnungen mit einem für ultraviolette Strahlen undurchlässigen Stoff, wie *Paranitrophenol*, in schwefelsaurer Lsg. gefärbt werden. (F. P. 687 534 vom 23/3. 1929, ausg. 9/8. 1930.) GROTE.

Société Indépendante de Télégraphie sans Fil, Frankreich, Seine, *Herstellung von Tombildfilmen*. Die Bild- u. Tonaufzeichnungen werden auf einem Film einander überlagernd hergestellt. Das Silber der Tonaufzeichnung wird durch Behandlung mit Lsgg. von Erdalkalimetallen, z. B. BaCl₂, in eine Verb. umgewandelt (BaCl₂), welche für sichtbare Strahlen durchlässig, dagegen für unsichtbare (infrarote) Strahlen undurchlässig ist. (F. P. 687 554 vom 27/3. 1929, ausg. 11/8. 1930.) GROTE.

Niels Ludvigsen, Frankreich, Seine, *Herstellung von Druckformen mittels einer photomechanischen Platte*. Das zu reproduzierende Bild wird auf eine transparente Platte kopiert, die ein Korn- oder Linienraster u. darüber eine lichtempfindliche Schicht trägt. Das so gewonnene Negativ wird auf eine Metallplatte kopiert u. wie gewöhnlich geätzt. Das Raster kann auch auf der der lichtempfindlichen Schicht abgewandten Seite der Glasplatte aufgebracht sein. (F. P. 686 763 vom 17/12. 1929, ausg. 30/7. 1930.) GROTE.

Otto Heinrich Strecker, Darmstadt, *Erzeugen von Druckbildern auf Druckplatten durch photomechanische Verfahren*. Der auf den scheinbar blank liegenden Stellen der Druckplatte nach dem ersten Entwickeln der belichteten Kolloidschicht verbleibende Schleier wird durch Behandlung mit einer Salzlsg., welche die Kopie weniger quillt als W., entfernt, worauf die Druckplatte mit einer Schutzschicht überzogen u. schließlich die Kolloidkopie mitsamt den sie bedeckenden Teilen der Schutzschicht entfernt wird. Die Lsgg. folgender Salze sind geeignet: KBr, NaCl, NH₄NO₃, NaNO₃, Na₂CO₃, Na₂SO₄, FeSO₄Cl. Die Schutzschicht wird aus einem alkalibeständigen Mittel hergestellt. (A. P. 1 777 706 vom 16/2. 1929, ausg. 7/10. 1930. D. Prior. 8/2. 1928.) Gr.

Jos-Pé Farbenphoto-G. m. b. H., Hamburg, *Photographische Herstellung von Auswaschreliefs für den Absaugedruck*. Es werden zwei Emulsionen miteinander gemischt, deren Reifungsgrade erheblich voneinander abweichen; dabei wird der größten Menge der Emulsion (etwa 85—95%) eine kleine Menge einer bedeutend höher empfindlichen Emulsion zugesetzt. Hierdurch tritt an den am wenigsten belichteten Stellen ein geringer Schleier auf, weil hier eine Überbelichtung der hochempfindlichen Ag-Teile stattgefunden hat, u. ein Ausreißen der Gelatine an den höchsten Lichtern wird vermieden. Eine ähnliche Wirkung kann auch durch kurze Vorbelichtung der Platte von der Schichtseite aus erzielt werden. (E. P. 327 233 vom 27/3. 1929, ausg. 24/4. 1930. D. Prior. 16/2. 1929.) GROTE.

Verarbeitung der photographischen Platten, Filme u. Papiere. Neubearb. v. **Josef Maria Eder** u. **Hinrich Lüppo-Cramer**. Halle: W. Knapp 1930. (XI, 388 S.) gr. 8°. = Eder: Ausführliches Handbuch der Photographie. Bd. 3. 6. Aufl. Tl. 2. nn M. 30.—; geb. nn M. 32.—.