

# Chemisches Zentralblatt.

1931 Band II.

Nr. 19.



## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Jacob Papish und Eugene Wainer**, *Das Element 87*. (Vorl. Mitt.) Im Referat C. 1931. II. 2409 muß es in der 4. und 14. Zeile v. o. statt „am leichtesten l.“ „am wenigsten l.“ heißen. KLEVER

**Chr. Winther**, *Photochemische Übungen*. II. (I. vgl. C. 1930. II. 1400.) Übungen für das photochem. Praktikum, besonders die Aktinometrie. Als Beispiel wird ausgeführt: Messung der räumlichen Lichtverteilung um eine Bogenlampe mit der EDERschen Lsg.; Best. des Verhältnisses zwischen lang- u. kurzwelliger Strahlung verschiedener Lichtquellen; Messung der photograph. Wirksamkeit verschiedener Lichtquellen mit Hilfe von AgCl-Papier. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 30. 113—20. Aug. 1931. Kopenhagen, Photochem. Lab. d. T. H.) FRIESER.

**Louis Sattler**, *Ein Zahlensystem zur Bezeichnung von Zuckerkonfigurationen*. Man gibt in der Projektionsformel die Zahl der ununterbrochen auf einer Seite aufeinanderfolgenden Hydroxyle an asymm. C-Atomen an. Glucose erhält z. B. das Symbol 112, Mannose 22, Galaktose 121. Fructose soll als 12' bezeichnet werden. Die Zählung erfolgt von der Carbonylgruppe an. (Journ. chem. Education 8. 1369. Juli 1931. Brooklyn, N. Y., Brooklyn Coll.) BERGMANN.

**C. W. Eddy**, *Ein Zuckermolekül mit auswechselbaren Substituenten*. Vf. beschreibt eine Vorr., die es gestattet, durch Verschiebung von Pappstreifen chem. Rkk. an Zuckermoll. leicht deutlich zu machen. (Journ. chem. Education 8. 1370—73. Juli 1931. Los Angeles, California.) BERGMANN.

**Paul Schugt**, *Die Untersuchung des Harnsedimentes*. Schilderung einer für den Mikroskopieunterricht geeigneten Methode zur Gewinnung des Harnsedimentes u. der Herst. von mkr. Dauerpräp. (Apoth.-Ztg. 46. 979—81. 8/8. 1931. Husum.) SCHÖNF.

**G. Tammann**, *Zur molekularen Zusammensetzung flüssiger binärer Mischungen*. (Vgl. C. 1927. I. 3174. 1928. II. 1965.) Der Vergleich der Zus. der aus den fl. Mischungen von  $\text{SO}_3$  u.  $\text{H}_2\text{O}$  krystallisierenden Hydrate mit der Zus. der ausgezeichneten Punkte auf den Eig.-Isothermen zeigte, daß die Viscosität die einzige Eig. ist, welche auf die molekulare Zus. binärer fl. Mischungen deutlich hinweist. Es werden kurz die Ursachen für das Auftreten der Viscositätsmaxima in Beziehung zur Krystallisation besprochen. Die Erfahrung, daß auf den Viscositätsisothermen Maxima auftreten, wenn in den Schmelzen die Konz. der Verb.-Moleküle nicht zu klein ist, weist darauf hin, daß die Viscosität mit der relativen Größe der Moll. wächst. Wenn die Moll. nur einer Verb. vorhanden sind, so liegen die Verhältnisse für das Auftreten des einen Maximums einfach; wenn mehrere in der Schmelze vorhanden sind, so können mehrere Maxima sich zu einem vereinigen. Bei der Mischung von  $\text{SO}_3$  u.  $\text{H}_2\text{O}$  treten zwei Maxima auf, deren Zuss. den Hydraten  $\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u.  $2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsprechen, bei der Zus.  $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  liegt ein Wendepunkt. Die Moll. der ersten beiden Hydrate sind größer als die des letzteren. Daher ist auch die Viscosität einer Fl., die nur aus den Moll.  $2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  besteht, größer als die, welche nur  $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Moll. enthält. Mit wachsendem  $\text{SO}_3$ -Geh. wächst daher die Viscosität nach Überschreitung der Zus.  $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  anstatt abzunehmen. — Es wird weiter das Auftreten eines Minimums auf den Viscositätsisothermen der Mischungen von  $\text{SiO}_2$  u.  $\text{CaO}$  bei 1600 u. 1650° besprochen. Durch Zusatz von  $\text{CaO}$  zum hochpolymeren  $\text{SiO}_2$  entstehen kleinere Moll., wodurch die Viscosität mit wachsendem  $\text{CaO}$ -Geh. stark abnimmt, bis der maximale Geh. an der kleinen Molekülarart  $\text{CaSiO}_3$  erreicht ist. Bei weiterem  $\text{CaO}$ -Zusatz bilden sich die größeren Moll.  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , wodurch die Viscosität wächst. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 199. 117—19. 8/7. 1931. Göttingen, Inst. f. physikal. Chem.) KLEVER.

**Wilhelm Jander und Wilhelm Stamm**, *Der innere Aufbau fester anorganischer Verbindungen bei höheren Temperaturen*. III. Mitt. *Elektrisches Leitvermögen, Diffusionsfähigkeit und Reaktionsvermögen einiger Spinelle im festen Zustande*. (II. vgl. C. 1930. II. 3694.) Zur Best. der reaktionsfähigen Gruppen in  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$

u.  $MgCr_2O_4$  diente die Unters. über Art u. Größe der Leitfähigkeit, über Diffusionserscheinungen u. über einzelne Rkk. im festen Zustande. Vorerst werden Leitfähigkeitsmessungen an  $MgO$ ,  $ZnO$  u.  $Al_2O_3$  beschrieben, aus denen hervorgeht, daß die beiden ersten bestimmt u.  $Al_2O_3$  wahrscheinlich Elektronenleiter sind. Die Leitfähigkeitsmessungen an  $ZnAl_2O_4$  u.  $MgAl_2O_4$  ergaben, daß dieselben im wesentlichen ionogen leiten, während die entsprechenden Chromite metall. Leitfähigkeit zeigen. — Aus den Diffusionsmessungen u. den Rkk. im festen Zustande zwischen den Oxyden u. den Spinellen konnte ermittelt werden, daß die dreiwertigen Elemente Al u. Cr wesentlich schneller den Platzwechsel ausführen können als die zweiwertigen Mg u. Zn. Auf Grund aller Messungen konnte gefolgert werden, daß die Spinelle  $MgAl_2O_4$  u.  $ZnAl_2O_4$  bei 900—1250° ein Ionengitter besitzen, u. es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß in diesem Falle Atomionengitter vorliegen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **199**. 165—82. 8/7. 1931. Würzburg, Univ., Chem. Inst.) KLEVER.

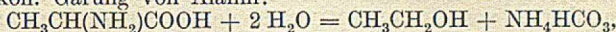
**Wilhelm Jander**, *Der innere Aufbau fester anorganischer Verbindungen bei höheren Temperaturen*. IV. Mitt. *Diffusionsfähigkeit und Leitvermögen einiger Doppelhaloide*. (III. vgl. vorst. Ref.) Aus Diffusionsverss. bei den Salzpaaren  $K_2SrCl_4$ - $K_2BaBr_4$  bei 450—520°,  $Na_2CdCl_4$ - $Na_2ZnBr_4$  bei 230—260° u.  $K_2SnCl_4$ - $K_2PbBr_4$  ergab sich, daß die Halogenionen in dem angegebenen Temp.-Gebiet ganz wesentlich beweglicher sind als die zweiwertigen Metallionen. Aus diesen Tatsachen im Verein mit den ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen konnte geschlossen werden, daß diese Salze ein Atomionengitter besitzen. In den Verbb.  $K_2PtCl_4$  u.  $K_2PdBr_4$  sind bis 380° sowohl die Halogenionen, als auch das  $Pt^{++}$ - u. das  $Pd^{++}$ -Ion prakt. unbeweglich. Hieraus u. aus der wesentlich größeren Beweglichkeit der Halogenionen in den Einzelsalzen KCl, KBr,  $PdCl_2$  u.  $PdBr_2$  wurde gefolgert, daß bei diesen beiden Salzen ebenso wie bei Zimmertemp. auch noch bis 380° ein Komplexionengitter vorliegt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **199**. 306—20. 21/7. 1931. Würzburg, Univ., Chem. Inst.) KLEVER.

**W. Fred Underwood und Edward Mack jr.**, *Die Zersetzung von Natriumhypochlorit*. (Vgl. C. **1928**. I. 1612.) Die Zers. wss.  $NaOCl$ -Lsgg. bei Ggw. von verschiedenen Salzen wird untersucht. Hierbei wurde ein positiver Salzeffekt festgestellt u. nachgewiesen, daß die Steigerung des Wertes  $\log k_0$  in Abhängigkeit von  $\sqrt{\mu} = +1$  ist, wie auch nach der BRÖNSTEDSchen Formel  $h = k C_A \cdot C_B \cdot 10^{2A \cdot 2B \cdot \sqrt{\mu}}$  zu erwarten, wenn die Rk. nach der Gleichung  $2ClO^- \rightarrow 2Cl + O_2$  verläuft. Die Zahlen über die Rk.-Geschwindigkeit zeigen, daß die Rk. in konz. Lsgg. bimolekular ist. (Journ. physical Chem. **35**. 2650—57. Sept. 1931. Ohio, Univ.) ASCHERMANN.

**Gustav Egloff, R. E. Schaad und C. D. Lowry**, *Zersetzung und Polymerisation der olefinischen Kohlenwasserstoffe*. (Vgl. C. **1931**. II. 981.) Sammelreferat über die Änderungen, die Olefine durch Temp. oder Druck mit oder ohne Katalysator, durch chem. Reagenzien, durch Photolyse, elektr. Funken u. Bogen u. durch  $\alpha$ -Teilchen erleiden. (Journ. physical Chem. **35**. 1825—1903. Juli 1931. Chicago, Ill., Univ. Oil Comp. Res. Lab.) LORENZ.

**Silvio Molinari**, *Über die Aminolyse des Alanins*. (Vgl. WUNDERLY, C. **1924**. II. 2629.) Vf. dehnt die Unters. der Aminolyse des Alanins beim Kochen mit Kohle auf ein größeres Konz.-Bereich aus. Zunächst wird gegenüber dem Einwand von WIELAND, BERGEL u. RAU (C. **1924**. II. 1788) festgestellt, daß es sich nicht um eine Oxydation durch Luft- $O_2$  handelt. An drei verschiedenen Sorten akt. Kohle wird nun beobachtet, daß der Umsatz von der Menge u. der Art der Kohle abhängt. Die Umsatzgrenze ist zwar scharf, stellt aber doch kein Gleichgewicht dar. Reaktionskinet. Messungen ergeben einen Rk.-Verlauf, wie bei einer Rk. 1. Ordnung. Dies läßt sich nach BAUR so deuten: Wenn die Kohle beständig an Alanin gesätt. ist, wird die Zers. mit konstanter Geschwindigkeit vor sich gehen. Unter der Annahme, daß die katalyt. Wrkg. proportional der Menge der Rk.-Prodd. abnimmt, gilt:  $-dx/dt = A - Kx$ , wobei  $x$  die umgesetzte Menge Alanin darstellt. Dafür läßt sich schreiben:  $-dx/dt = K(B - x)$ . Wird für die Umsatzgrenze  $x = \xi$  gesetzt, so gibt dies mit  $A - K\xi = 0$   $-dx/dt = K\xi - x$  oder  $0,43 K = 1/t \log \xi/(\xi - x)$ . Da  $K$  nach den Verss. — mit Ausnahme der niedrigsten Konz. ( $1/2\%$ ig. Lsg.) — konstant ist, scheint diese Deutung richtig zu sein. — Nun wird untersucht, ob die Umsatzgrenze einem Gleichgewicht entspricht, ob also  $[NH_4^+]:L/A = k$  ist ( $L = \text{Lactatkonz.}$ ,  $A = \text{Alaninkonz.}$ ). Wenn keine Nebenrk. vor sich gehen, müßte gelten  $[NH_4^+] = L$ , also  $[NH_4^+]^2/L = k$ . Wie WUNDERLY (l. c.) fand, ist dieser Ausdruck über ein kleines Konz.-Bereich konstant, wobei allerdings die Konz. zum Teil geschätzt waren. Vf. bestimmt nach KJELDAHL die Menge Alanin, die am

Ende der Rk. noch vorhanden ist. Es erweist sich, daß  $k$  nicht konstant ist. Namentlich bei hohen Konz. ist der Umsatz nahezu unabhängig vom unverbrauchten Alanin. — Es werden nun die Prodd. der Nebenrkk.: Acetaldehyd, A., Ameisensäure u.  $\text{CO}_2$ , bestimmt, u. nach den Ergebnissen die  $L$ -Werte korrigiert. Auch mit den korrigierten Werten von  $L$  läßt sich keine  $MWG$ -Konstante erhalten.  $L$  wächst mit steigender Kohlenmenge  $M$ , so daß  $L/M \sim \text{konst.}$  ist. Da die Alaninhydrolyse offenbar eine Wandrk. ist, so dürfte für die Hydrolyse die Oberflächenkonz. des adsorbierten Alanins bestimmend sein, also das Verhältnis  $A/M$  ( $A$  = adsorbierte Alaninmenge). Zuwachs von  $A/M$  wirkt verhältnismäßig wenig auf  $L/M$  ein; es gilt etwa  $L/M = 27,18 = 27,18 A/M \cdot 0,17$ . Nach Ansicht von BAUR bildet Alanin mit der Kohle eine Adsorptionsverb. Diese hydrolysiert; das entstandene Lactat bildet gleichfalls eine Oberflächenverb., aus der freies Lactat in Lsg. geht. Das Aufhören der Rk. läßt sich etwa so vorstellen, daß die Kohle aus zwei verschiedenen Anteilen mit ausgezeichneten Stellen für die Adsorption von Alanin u. solchen für die Adsorption des Lactats besteht. Die Umwandlung findet an den Berührungstellen der gewöhnlichen C-Oberfläche mit den ausgezeichneten Stellen statt. Sobald diese besetzt sind, kommt die Rk. zum Stillstand. Der Kohle kommt also gewissermaßen eine Konz. zu. — Zusammengefaßt ist die Gleichung der alkoh. Gärung von Alanin:



ähnlich der Gleichung von EHRlich (Biochem. Ztschr. 2 [1906]. 52) für die alkoh. Gärung der Aminosäuren. — Die Wrkg. gleichioniger Zusätze ist geringer als zu erwarten;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wirkt überhaupt nicht auf die Umsatzgrenze ein,  $\text{NH}_4$ -Lactat u. Na-Lactat relativ wenig. Die geringe Hemmung durch den Lactatzusatz ist nicht zu erklären. (Helv. chim. Acta 14. 671—87. 1/7. 1931. Zürich, E. T. H., Physikal.-chem. Inst.)

LORENZ.

C. W. Oseen, *Beiträge zur Theorie der anisotropen Flüssigkeiten*. XII. *Die Beziehungen zwischen der molekularen Struktur und den Dichteschwankungen*. Im Gegensatz zu den früheren Unters. wird jetzt angenommen, daß die Abhängigkeit der  $D$ . von den Raumkoordinaten sich schon im Wirkungsbereich eines Mol. geltend macht. — Anwendungen der Theorie auf accidentell anisotrope Substanzen u. auf die Kern- u. Konvergenzpunkte der nemat. Substanzen. In bezug auf die zuletzt erwähnten Erscheinungen werden die Schwierigkeiten der früheren Theorie beseitigt. (Ark. Matemat. Astron. Fysik Serie A. 22. No. 12. 1—20. 1930.)

SKALIKS.

C. W. Oseen, *Beiträge zur Theorie der anisotropen Flüssigkeiten*. XIII. *Über die optische Aktivität der verdrillten Strukturen*. (XII. vgl. vorst. Ref.) Eine analyt. Berechnung des Drehvermögens in den Spektralbereichen, die außerhalb des Gebietes der Schillerfarben liegen, wird hier gegeben, mit dem Hauptergebnis, daß die verdrillten Strukturen, wenn das Wort „Drehvermögen“ im gewöhnlichen Sinne genommen wird, im allgemeinen kein Drehvermögen haben. Wie schon früher betont, wird man zu bestimmten Ergebnissen nur durch numer. Berechnung gelangen können. (Ark. Matemat. Astron. Fysik Abt. A. 22. No. 17. 1—12. 1931.)

SKALIKS.

C. W. Oseen, *Beiträge zur Theorie der anisotropen Flüssigkeiten*. XIV. *Über mögliche Strukturen der nematischen Substanzen*. (XIII. vgl. vorst. Ref.) Zwei- u. dreidimensionale Strukturen werden behandelt. (Ark. Matemat. Astron. Fysik Abt. A. 22. No. 18. 1—19. 1931.)

SKALIKS.

Arthur F. Scott, *Untersuchungen über die Löslichkeiten löslicher Elektrolyte*. V. *Schätzung des Ionenradius in gesättigten Lösungen*. (IV. vgl. C. 1931. I. 2306.) Wie in der früheren Unters. festgestellt wurde, gilt  $\varphi = aN^2 + b$  (scheinbares Mol.-Vol.  $\varphi$  eines Salzes in gesätt. Lsg., die 1 Mol eines Salzes in  $N$  Molen  $V$ . enthält);  $a$  u.  $b$  sind charakterist. Konstanten für jedes Salz,  $b$  im besonderen stellt das scheinbare Mol.-Vol. des Salzes dar, wenn kein  $W$ . zugegen ist. In IV. wurde  $b$  für acht Alkalisalze berechnet. Nun soll mit Hilfe einer empir. Beziehung  $V^{2/3} = \alpha N + \beta$  ( $V$  = Vol. der Lsg.) das Grenzvol.  $\bar{v}$  berechnet werden, das Ionen des Vol.  $b$  enthält. Für die acht Alkalisalze wird zunächst die Gültigkeit der obigen empir. Gleichung dargelegt. Differentiation der Gleichung ergibt  $dV/dN = 2/3 \alpha V^{1/3}$ ; wenn  $V^{1/3}$  den mittleren Abstand der Ionen in gesätt. Lsg. darstellt, dann bedeutet der Ausdruck, daß die Änderung des Vol. mit  $N$  proportional der Entfernung der Ionen ist; dies läßt sich qualitativ aus den Annahmen der Elektrostriktion erwarten. Die Konstante  $\alpha$  ist für einige Salze gleich, in gesätt. Lsg. ist also der Einfluß der Ionen auf die  $W$ .-Moll. annähernd gleich. Aus den Werten von  $\beta$  wird  $\bar{v}$  ( $\beta^{3/2} = \bar{v}$ ) berechnet.  $\bar{v}$  ist das hypothet. Vol.,

in dem ein Mol. eines Salzes enthalten ist, wenn es sich in dem gleichen Zustand wie in gesätt. Lsg. aber bei Abwesenheit von W. befindet. Unter Verwendung der in IV. gegebenen Werte von  $b$  wird der Raumerfüllungsquotient  $\psi = b/\bar{v}$  berechnet. Die Größe von  $\psi$  (0,5—0,8) zeigt an, daß die Ionen im Vol.  $\bar{v}$  ziemlich dicht gepackt sind, ähnlich wie die Ionen im kristallisierten festen Körper. Die Ionenradien ( $r_1$  u.  $r_2$ ) lassen sich nun aus  $\bar{v}$  und  $b$  berechnen:

$$(r_1 + r_2)^3 = A \bar{v}; \quad N_L 4/3 (r_1^3 + r_2^3) = b \quad (N_L = \text{LOSCHMIDTSche Zahl})$$

$A$  ist eine vom Kristallgittertyp abhängige Konstante; (für NaCl-Struktur =  $0,938 \cdot 10^{-8}$ ; für CsCl-Struktur =  $1,02 \cdot 10^{-8}$ ). Die Ionenradien in dem hypothet. Zustand sind:

Salz	NaBr	NaNO <sub>3</sub>	NaJ	RbCl	KBr	CsCl		KJ	
Typus	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	CsCl	NaCl	CsCl
$r_1 \cdot 10^{-8}$	1,21	1,07	1,04	1,37	1,59	1,20	1,73	1,28	1,85
$r_2 \cdot 10^{-8}$	2,20	2,43	2,51	2,37	2,31	2,59	2,40	2,69	2,47

Für KCl werden imaginäre Werte erhalten, da hier die Voraussetzung des Kontaktes der entgegengesetzt geladenen Ionen nicht mehr zutrifft. Es muß angenommen werden, daß die großen Werte ( $r_2$ ) den Radius des Anions darstellen. Vergleich der Werte für  $r_1$  u.  $r_2$  mit den Werten von GOLDSCHMIDT für den Ionenradius im kristallisierten Zustand u. von WEBB für die Ionenradien in unendlich verd. Lsg. ergibt, daß die Radien der Anionen ( $r_2$ ) ebenso groß sind wie die effektiven Ionenradien von WEBB, während die Radien der Kationen annähernd ebenso groß sind wie die von GOLDSCHMIDT. (Journ. physical Chem. 35. 1410—17. Mai 1931. Houston, Texas, Rice-Inst.) LORENZ.

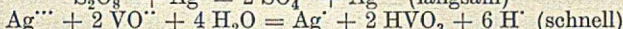
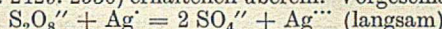
**A. I. Schattenstein** und **A. M. Monosson**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen von Lösungen in verflüssigten Gasen. I. Methode zur Bestimmung der Löslichkeit fester Stoffe in verflüssigten Gasen.* Nach einer Besprechung der Methoden zur Best. der Löslichkeit fester Stoffe in fl. Gasen wird über Löslichkeitsbest. von KNO<sub>3</sub> in fl. NH<sub>3</sub> bei 0,1° nach einer modifizierten Methode von RUFF (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 70 [1911]. 51) berichtet. Es werden einige Verbesserungen vorgeschlagen, welche es gestatten, eine Genauigkeit der Bestst. von 0,5% der Löslichkeit des festen Stoffes zu erreichen. (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 1. 679—89. 1930. Moskau, Chem. Karpow-Inst. Lab. f. verflüssigte Gase.) KLEVER.

**E. O. Gerburt-Geibowitsch**, **E. S. Kabanow** und **S. A. Kriwoschejew**, *Die Untersuchung der Absorptionserscheinungen von Stickstoffoxyden durch Schwefelsäure (Nitrosbildung) und einiger Denitrationsfaktoren.* Es wurde die Absorption von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> u. NO durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 59—61° Bé bei 20—50° untersucht. Die Absorption von NO ist in Abwesenheit der höheren N-Oxyde so gering, daß sie prakt. vernachlässigt werden kann. Beim Vergleich der Absorption von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. NO<sub>2</sub> findet man, wenn man sich das NO<sub>2</sub> als aus gleichen Voll. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (4 NO<sub>2</sub> → N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) bestehend vorstellt, daß die Intensität der Einw. von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, d. h. der Bldg. der Nitrosylschwefelsäure, in beiden Fällen gleich ist; berücksichtigt man aber die gleichzeitig stattfindende Kondensation des N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu HNO<sub>3</sub>, so findet man, daß beim Einleiten von NO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Menge des absorbierten N doppelt so groß ist, wie beim Einleiten von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Am besten verläuft die Absorption, wenn man den N bis zum NO<sub>2</sub> oxydiert u. nicht zum N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Um die Oxydation zu NO<sub>2</sub> zu erreichen, ist ein großer Überschuß an O<sub>2</sub> erforderlich; hierzu könnte man eine Anreicherung der Kammergase mit Luft vornehmen, indem man die Luft am Ende des Systems ansaugt. Die optimale H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konz. für die Intensität der Bldg. der Nitrose ist 60° Bé. Bei der üblichen Betriebskontrolle wird aber die Temp. nicht in Rechnung gezogen, so daß die im Betrieb gemessene Konz. in Wirklichkeit höher ist. Mit zunehmender Temp. nimmt die Geschwindigkeit der Bldg. der Nitrose ab. — Unterss. über den Einfluß der Temp. u. der Konz. an SO<sub>2</sub> in den Gasen auf die Zers. der Nitrose (Denitration) ergaben folgendes: Die Denitration ist vom SO<sub>2</sub>-Geh. der Gase direkt abhängig. Die Temp. als solche ist ohne Einfluß auf die Zers. der Nitrosylschwefelsäure; bei Ggw. von HNO<sub>3</sub> macht sich der Einfluß der Temp. auf die Denitration bereits bei 40° bemerkbar. Ebenso wird die Zers. der Nitrose bei steigender SO<sub>2</sub>-Konz. der Gase durch Temp.-Zunahme begünstigt. Beim Aufbewahren der Nitrose bei 40° sind die Verluste an Stickoxyden unwesentlich. — Die Titration der Stickstoffoxyde in Nitrose mit KMnO<sub>4</sub> sollte von Zeit zu Zeit durch N-Bestst. im Nitrometer kontrolliert werden, da ein Teil des KMnO<sub>4</sub> zur Titration des Se u. Fe verbraucht werden kann. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 6. Wiss. Teil. 121—34. 1931.) SCHÖNFELD.

**J. Zawadzki** und **B. Modrzejewski**, *Kinetik der Zersetzung des Ammoniaks in Gegenwart von Eisen*. Die Druckänderung bei der Zers. von  $\text{NH}_3$  mit Eisendraht als Katalysator wurde an dem mit einem Kompensationsgefäß verbundenen Differentialmanometer beobachtet. Die Temp. des Eisendrahts wurde nach dem Prinzip der WHEATSTONESCHEN Brücke reguliert. Die Rk. ist von 0-ter Ordnung. Nach Zers. etwa der Hälfte des  $\text{NH}_3$  macht sich der Einfluß der Umkehr der Rk. bemerkbar. Bei erstmaliger Benutzung hat der Eisendraht nur geringe katalyt. Wirksamkeit; sie steigt anfänglich mit jedem folgenden Experiment. (Roczniki Chemji 11. 505—15. 1931. Warschau, Polytechn.)

WÄJZER.

**Don M. Yost** und **William H. Claussen**, *Die Reduktion von Persulfat durch das Vanadylion in Gegenwart von Silberion als Katalysator*. Es wurde die Red. des  $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ -Ions durch  $\text{VO}^{++}$  in Ggw. von  $\text{Ag}^+$ -Ion als Katalysator bei 25° untersucht, indem die Rk. nach Zusammenmischen der Lsgg. durch  $\text{Ag}^+$ -Zusatz in Gang gesetzt u. nach gemessener Zeit durch Ausfällen des  $\text{Ag}$  abgestoppt wurde. Die Rk.-Geschwindigkeit ist der  $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$ - u.  $\text{Ag}^+$ -Konz. proportional u. unabhängig von der  $\text{VO}^{++}$ -Konz. Die gefundene Rk.-Geschwindigkeitskonstante stimmt mit der bei der Red. von  $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$  durch Cr-Salze (C. 1926. I. 2429. 2530) erhaltenen überein. Vorgeschlagener Rk.-Mechanismus:



Dabei ist die erste Rk. als die langsamere zeitbestimmend. Mit steigender Ionenkonz. nimmt die Rk.-Geschwindigkeit bei Fremdsalzzusatz in Einklang mit der BRÖNSTEDSCHEN Theorie der Ionenrkk. ab. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3349—54. Sept. 1931. Pasadena, Calif. Inst. of Techn., Gates Chem. Lab.)

FARKAS.

**A. Kesans (A. Keschan)**, *Die Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle in Gegenwart von Hydrazin*. Aus einer älteren Beobachtung (C. 1931. I. 2904) schloß Vf., daß Hydrazin die oxydierenden Eigg. der  $\text{HNO}_3$ , z. B. bei der Auflösung von Metallen, durch Zerstörung katalysierender Zwischenprodd. ( $\text{HNO}_2$ ) beeinflusst. Tatsächlich genügen bei Zimmertemp. schon einige Hundertstel g  $\text{N}_2\text{H}_4$  in 20 cem 8-n. u. noch stärkerer Säure, um eine autokatalyt. Einw. auf Metalle ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$ ) tagelang auszuschnalten. Bei Siedehitze ist die schützende Wrkg. des  $\text{N}_2\text{H}_4$  in einer 3-n. Säure noch einige Stunden wahrzunehmen, bei höheren Säurekonz. dagegen wird das  $\text{N}_2\text{H}_4$  oxydiert. Vf. nimmt an, daß die nach:  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{HN}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$  entstehende  $\text{HN}_3$  sofort vorhandene  $\text{HNO}_2$  zerstört (vgl. SOMMER, C. 1916. I. 25), denn statt  $\text{N}_2\text{H}_4$  konnte bei den obigen Verss. mit demselben Erfolge  $\text{NaN}_3$  verwandt werden. (Latvijas Univ. Raksti [Acta Univ. Latviensis] Chem. Serie 2. 145—52. 1931.)

BERNS.

**Georg-Maria Schwab**, *Über die aktiven Zentren bei der Hydrierungskatalyse*. Unter Mitarbeit von **Louis Rudolph**. Vortrag. Inhaltlich ident. mit der C. 1931. II. 674 ref. Arbeit. (Ztschr. Elektrochem. 37. 666—669. Aug./Sept. 1931.)

ROMAN.

**Bourguel, V. Gredy** und **H. Roubach**, *Untersuchung eines Hydrierungskatalysators. Die Einwirkung von Wasserstoff auf kolloidales Palladium*. II. Mitt. (Vgl. C. 1928. I. 672.) Es wurde der Mechanismus der Hydrierung (vgl. C. 1930. I. 2049. 2050) von *Allylkohol*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{CH}$ , *Phenylacetylen* u. *Methyloctinat* bei 25° in Ggw. von kolloidalem Pd als Katalysator untersucht. Die Verss. wurden in einer Schüttelflasche ausgeführt, indem zunächst durch die Einw. von  $\text{H}_2$  auf das Pd-Kolloid ein Komplex  $\text{Pd}_n\text{H}_2$  hergestellt u. erst dann die zu hydrierende Substanz zugesetzt wurde. Bei konstant gehaltener Pd-Konz. ( $C$ ) ist die Anfangsgeschwindigkeit der Hydrierung ( $W$ ) proportional der im Gesamtvolumen vorhandenen Menge Pd ( $N$ ). Im allgemeinen gilt für die Rk.-Geschwindigkeit  $W = k \cdot U$ , dabei ist  $k$  vom  $\text{H}_2$ -Empfänger abhängig u.  $U = (a N/C) \cdot (1 - 10^{-bC})$  ( $a, b$  sind für den Katalysator charakterist. Konstanten). Die Aktivität des Katalysators ( $A = U/N$ ) hängt vom  $\text{H}_2$ -Druck in der gleichen Weise ab, wie von  $C$ . Die gefundenen Formeln, die sowohl für die Hydrierung wasserlöslicher wie auch unl. Stoffe Gültigkeit haben, zeigen, daß  $\text{H}_2$  u. Pd bei der Katalyse eine symm. Rolle spielen, u. bestätigen derart die Bldg. des  $\text{Pd}_n\text{H}_2$ . (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 897—925. Juni 1931.)

FARKAS.

**Homer Adkins** und **Lloyd W. Covert**, *Die Herstellung und Prüfung von Nickelkatalysatoren für die Hydrierung*. Die Hydrierung von Benzylalkohol, Aceton, Resorcin u. Toluol mittels Ni-Katalysatoren auf Kieselgur, die aus  $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2$  verschiedener Reinheit oder aus  $\text{NiCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  oder  $\text{KOH}$  hergestellt werden, wird untersucht. Die Ni-Salzlsgg. werden mit Kieselgur im Mörser bis zur cremartigen Konsistenz verrieben; hierzu wird dann die Lsg. mit dem fallenden Reagens hinzugefügt. Bei dieser Art der Herst. ist es leicht, sehr akt. Katalysatoren zu reprodu-

zieren. — Die Hydrierungsgeschwindigkeit, wie die Bevorzugung der Nebenrkk. hängen nicht nur von der Art der Darst. des Katalysators, sondern auch von der Natur des zu hydrierenden Stoffes ab. (Journ. physical Chem. **35**. 1684—91. Juni 1931. Madison, Wisconsin, Univ. Labor. of Organic Chem.) LORENZ.

**Robert E. Burk und Wilhelmina Daus**, *Katalytischer Effekt von Lösungsmitteln. Zersetzung der Malonsäuren*. Die Zers.-Geschwindigkeit von Benzylmalonsäure in Öl- u. Palmitinsäure, in o-, m- u. p-Nitrochlorbenzol u. in Dimethylanilin wird bei verschiedenen Temp. um 100° bestimmt. Das Rk.-Gefäß befindet sich in einem Thermostaten u. steht über einen mit Eis gekühlten Rückflußkühler mit einem Manometer in Verb., so daß nur der Dampfdruck des Lösungsm. bei 0° in die Druckmessung eingeht. Zunächst wird durch Unters. des Einflusses der Anfangskonz. auf die Halbwertszeit gezeigt, daß die Rk. im Lösungsm., das keinen katalyt. Einfluß ausübt, von 1. Ordnung ist. Von den untersuchten Lösungsm. zeigt nur Dimethylanilin einen deutlichen Einfluß auf die Zers.-Geschwindigkeit unter Verminderung des Temp.-Koeff. Die Erwärmung beim Zusammengeben von Dimethylanilin u. Benzylmalonsäure zeigt Salzbdg. an. Diese ist aber nicht der Grund der katalyt. Wrkg., da sich zeigen läßt, daß der Zerfall des Salzes in freie Base u. Säure rascher vor sich geht als die Zers. Die Aktivierungswärmen — ber. aus dem Temp.-Koeff. — betragen 11 270 cal für die Zers. von Benzylmalonsäure in Substanz, 10 360 in Ölsäure u. 6090 cal in Dimethylanilin bei Temp. von 105—145° (bei Temp. unter 105° 11 400 cal). — Die Diskussion der Vers.-Ergebnisse führt Vf. zu folgender Auffassung des Aktivierungsvorganges: dieser besteht in einer Anregung des durch das H-Atom von der COO-Gruppe aufgenommenen Elektrons; es folgt eine Dissoziation in H-Atom u. RHCCOOHCOO-Radikal. Dieser Vorgang kann durch Dimethylanilin beschleunigt werden, dadurch daß es ein Elektron an das H-Ion abgibt u. ein Elektron von COO-Ion aufnimmt, in diesem Fall sind die Energiestufen kleiner. (Journ. physical Chem. **35**. 1461—73. Mai 1931. Cleveland, Ohio, Western Reserve Univ. Morley Chem. Labor.) LORENZ.

**John G. Miller und Martin Kilpatrick jr.**, *Die Katalyse der Basen bei der Zersetzung von Diacetonalkohol*. Es wurde die Zers. von Diacetonalkohol zu 2 Moll. Aceton in wss. Lsg. bei 25° in Ggw. von NH<sub>3</sub>, Methyl-, Dimethyl- u. Äthylamin als Katalysator in einem Dilatometer untersucht. Die OH<sup>-</sup>-Ionenkonz. wurde mit Puffergemischen vom NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl-Typ eingestellt, die Alkoholkonz. betrug weniger als 2%. Die Rk.-Geschwindigkeitskonstante (K) steigt bei gleichbleibender Ionenkonz. mit zunehmender Basenkonz. u. sinkt in der Reihenfolge  $K_{\text{CH}_3\text{NH}_2} > K_{\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2} > K_{(\text{CH}_3)_2\text{NH}} > K_{\text{NH}_3}$ . Unter der Annahme, daß sich die Katalyse aus einer OH<sup>-</sup>-Katalyse u. einer Basenkatalyse zusammensetzt, konnten aus den vorliegenden Messungen u. AKERLÖFS Angaben die Dissoziationskonstanten der verwendeten Basen in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten berechnet werden. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 3217—24. Sept. 1931. Philadelphia, Univ., John Harrison Lab. of Chem.) FARKAS.

Alexander Findlay, *Practical physical chemistry: 5th ed. rev. and enl.* New York: Longmans 1931. (324 S.) 8°. § 3.—

Alexander Findlay, *Chemistry in the service of man.* London: Longmans 1931. (373 S.) 8°. 6 s. net.

F. Sherwood Taylor, *Inorganic and theoretical chemistry.* London: Heinemann 1931. (830 S.) 8°. 12 s. 6 d.

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

**Richard Swinne**, *Zur Periodizität der Atomkerne*. Es werden empir. Beziehungen zwischen radioakt. Isotopen, besonders zwischen der Zerfallskonstante u. dem At.-Gew. wie auch dem Kernelektronengeh., behandelt, hauptsächlich mit Rücksicht auf die Art des radioakt. Zerfalls (ob  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Zerfall). Hieran schließen sich Erörterungen über die Häufigkeit der Elemente u., in Extrapolation über U hinaus, über hypothet. Transurane, bei welchen eine besondere Langlebigkeit zu erwarten wäre. Der vermutliche Aufbau der Elektronenhülle dieser Transurane u. damit ihr voraussichtliches chem. Verh. wird erörtert. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern **10**. Nr. 4. 137—47. 25/7. 1931. Siemensstadt, Zentrallab. d. Wernerwerkes.) SKALIKS.

**R. D. Kleeman**, *Elektroneneigenschaften und das Verhalten radioaktiver Stoffe*. (Vgl. C. 1931. II. 190.) In Fortsetzung früherer Betrachtungen wird untersucht, in welchem Umfange die Bigg. der radioakt. Stoffe durch die Elektroneneigg. erklärt werden können. Auf Grund dieser Bigg. werden die Packung der Kernladungen eines Atoms,

die kosm. Strahlung, die Bldg. von Atomen im interstellaren Raum, die Abgabe von  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen bei radioakt. Umwandlungen u. die spontanen Änderungen in den Kernen radioakt. Atome besprochen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **199**. 225—34. 21/7. 1931. Schenectady, N. Y., U. S. A.)

KLEVER.

**Rezső Schmid**, *Über Elektronenisomerie*. Es wird die Rolle der Elektronenquantenzahlen in den Atomen u. Moll. geschildert. Der Grundzustand des NO-Mol. ist ein  $\Pi$ -Zustand. Ist der Spinnvektor des Leuchtelektrons parallel mit der Projektion des Bahnimpulsmoments in der Richtung der Figurenachse orientiert, so sind die NO-Moll. paramagnet., liegt dagegen eine antiparallele Orientierung vor, so sind sie diamagnet. Auch die Spektren der  $p$ -NO- u.  $d$ -NO-Modifikationen sind verschieden. Die Gleichgewichtskonstante der isomeren Umwandlung  $p$ -NO  $\rightleftharpoons$   $d$ -NO + 343 cal ist temperaturabhängig. (Magyar Chem. Folyóirat **37**. 157—63. Juli/Aug. 1931. Budapest, Techn. Hochsch.)

SAILER.

**W. A. Wood**, *Anomale Intensitäten der Röntgenstrahlenbeugung*. In DEBYE-Aufnahmen von Cr-plattierten Drähten trat der Reflex (200) auf einer Aufnahme in n. Intensität relativ zu (110) u. (211) auf, auf anderen Filmen war er schwächer oder ganz unsichtbar. Die Erscheinung ist wahrscheinlich durch die mikrokrystalline Natur des Cr-Nd. zu erklären. Wenn die Mehrzahl der Krystallite eine besondere Form besitzt, z. B. Blättchen- oder Nadelgestalt, so kann die Reflexionsintensität e i n i g e r Ebenen im Vergleich zu derjenigen der übrigen stark vermindert bzw. unbeobachtbar klein sein. Eine mattgraue Cr-Nd. gab n. Intensitätsverteilung; die Intensität des (200)-Reflexes eines stark glänzenden Nd. war dagegen Null. (Nature **127**. 703. 9/5. 1931. Teddington [Middlesex], National Physical Lab.)

SKALIKS.

**Heinrich Rheinboldt**, *Konstitutionsformeln krystallisierter Stoffe*. Es wird eine Formelbeschreibung für den krystallisierten Zustand mitgeteilt. Diese Formeln werden als „Krystallkonst.-Formeln“ bezeichnet. Es sind empir. Koordinationsformeln (Stereoformeln), die auf den Ergebnissen der Krystallstrukturanalyse fußen u. in direkter Beziehung zu den stöchiometr. Grundformeln stehen. Das Grundprinzip ist, daß die Zeichen derjenigen Atome, Ionen u. Atomgruppen, die sich im Krystallgebäude in einem Gitterpunkt zentrieren (Krystallbausteine), in eckige Klammern eingeschlossen werden. Dadurch reihen sich die neuen Formeln in logischer Weise an die Schreibweise komplexer Radikale an. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **200**. 168—72. 12/9. 1931. Bonn, Univ., Chem. Inst., Anorgan. Abt.)

KLEVER.

**H. H. Mooy**, *Krystallstruktur von Methan*. Kurze Mitt. über die C. **1931**. II. 2276 referierte Arbeit. (Nature **127**. 707. 9/5. 1931. Leyden.)

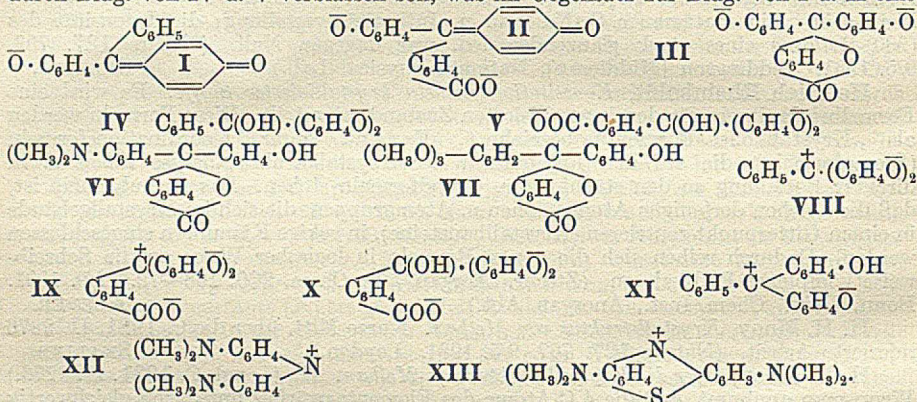
SKALIKS.

**H. H. Mooy**, *Über die Krystallstruktur von Methan*. II. (I. vgl. C. **1931**. II. 2276.) Wenn man annimmt, daß die 4 C-Atome des Elementarwürfels unter sich gleichwertig sind u. entsprechend die H-Atome kristallograph. ident., sind die einzig möglichen Raumgruppen  $T^2$  u.  $T_d^2$ . Vf. hält wegen der Reflexionsintensitäten von (420) u. (531)  $T_d^2$  für wahrscheinlich. C in 0 0 0,  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$  0,  $\frac{1}{2}$  0  $\frac{1}{2}$ , 0  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$ ; H in  $u u u$ ,  $u \bar{u} \bar{u}$ ,  $\bar{u} u \bar{u}$ ,  $\bar{u} \bar{u} u$  usw.  $u$  ist ungefähr 0,09. Abstand C—H: 0,09 Å. Aus Ultrarotmessungen ergibt sich 1,13 Å, ein etwas größerer Abstand wegen des gasförmigen Zustandes. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings **34**. 660—62. 1931. Leiden, Physikal. Lab.)

SKALIKS.

**Hakon Lund**, *Eine Theorie der Halochromieerscheinungen*. Die übliche Auffassung der Triarylmethylionen als komplexer Ionen kann die bekannte Beweglichkeit von p-ständigem Halogen in Triarylethylmethanen nicht erklären. Aber auch die Chinoltheorie von GOMBERG ist nicht einwandfrei, da nach ihr ein p-ständiges C-Atom Träger der positiven Ladung wird u. ein solches Salz außerordentlich instabil sein müßte; noch merkwürdiger ist der Einfluß von Substituenten in allen drei Bzl.-Ringen auf die bas. Bigg.; er wird auch nicht verständlich, wenn man eine dauernde Wanderung des chinoliden Systems annimmt. Da die methoxylierten Triphenylcarbinolsalze im Gegensatz zu KEHRMANN sicher keine Oxoniumverb. sind, dürfen auch die Triphenylmethanfarbstoffe vom Krystallviolett-Typus nicht als chinoiden Ammoniumsalze aufgefaßt werden. Vf. nimmt an, daß die die Halochromie verursachende Ladung am Methankohlenstoffatom sitzt u. daß durch einseitige elektr. Induktion die Elektronenbahnen der Bzl.-Kerne gestört werden u. damit auch die Bindungen zwischen den Bzl.-C-Atomen u. den Substituenten. Dieser Effekt wird in die p-Stellung am symmetrischsten fortgepflanzt; es erklären sich so die Beweglichkeit des p-ständigen Halogens, der Einfluß von p-Substituenten auf das Spektrum (OR- u. NR<sub>2</sub>-Gruppen erzeugen in p hohe, in ortho breite, aber niedrigere Banden), endlich

Beobachtungen wie die, daß Polymethoxytriphenylmethylsalze in wss. Säuren sehr leicht entmethyliert werden: Die OCH<sub>3</sub>-Gruppe wird in den Ester einer starken Säure verwandelt. Ein Analogiefall liegt in der von HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30 [1897]. 2351) beobachteten Umlagerung von Tribrombenzoldiazoniumchlorid in Trichlorbenzoldiazoniumbromid vor. — Auch bei der Komplexsalzbdg. gehen Triarylchloromethane, veranlaßt durch das Bestreben des Kohlenstoffs, koordinativ vierwertig zu fungieren, in Salze mit der Ladung am zentralen C-Atom über. Die primär auftretende, bald verschwindende Gelbfärbung beim Einleiten von HCl in eine äth. Lsg. von Triphenylcarbinol führt Vf. beispielsweise auf die Bldg. der Verb. [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>·C<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O]Cl<sup>-</sup> zurück. — Am Verh. des Krystallviolettts beim allmählichen Zusatz von Säure erkennt man, daß Umwandlung einer Amino- in eine Ammoniumgruppe — die beiden Ladungen an den beiden Enden des Bzl.-Ringes sind etwa gleich — den Einfluß auf die Farbe herabsetzt. Immerhin ist auch das Ion [HN<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub>C<sup>+</sup> tiefer farbig als Triphenylcarbinol in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Das Verschwinden der Farbe beim Zusatz von NaOH zu Krystallviolettsgg. ist zurückzuführen auf Bldg. des nichtionisierenden Hexamethyltriaminotriphenylcarbinols. — Benzaurin, in festem Zustand u. in alkal. Lsg. rot, bildet in diesen Lsgg. ein einwertiges, Phenolphthalein, in festem Zustand farblos, in alkal. Lsg. rot, ein zweiwertiges Ion. Die üblichen Formeln I u. II — wobei II noch mit III im Gleichgewicht stehen u. I wie II mit überschüssiger Lauge durch Bldg. von IV u. V verblassen soll, was im Gegensatz zur Bldg. von I u. II eine



Zeitrk. ist — sind ebensowenig befriedigend. Sie erklären z. B. nicht die nur gelbe Farbe von Phenolphthaleinmonomethyläther in alkal. Lsg. — wie die Theorie von ACREE (Amer. Chem. Journ. 37 [1907]. 71; vgl. THIEL, C. 1927. II. 2669) über die Notwendigkeit einer Chinon- u. einer Phenolatgruppe im selben Molekül. Sie erklärt nicht, warum VI u. VII genau wie Phenolphthalein Indicatoreigg. haben u. mol. Extinktionskoeff. in den Absorptionsmaxima von der Größenordnung des Phenolphthaleins. Ferner spielt, nach der Analogie zwischen Benzaurin u. Phenolphthalein zu urteilen, die Carboxylgruppe gar keine Rolle. Es wird vielmehr angenommen, daß beim Auflösen der genannten Verb. in verd. Alkali die Verb. VIII u. IX entstehen. Das Verblassen bei Ggw. von überschüssigem Alkali ist wie beim Krystallviolett durch Bldg. des undissoziierten Carbinols zu erklären. Aus Formel VIII läßt sich leicht die Struktur des gelben Anions von Phenolphthaleinmonomethyläther ableiten. Die Formeln erklären auch den Einfluß von Substituenten in allen Ringen auf die Farbe wie bei den einfachen Triarylcarbinolsalzen. Freies Benzaurin erhält Formel XI. Die entsprechende undissoziierte Säure liegt im Benzaurinperchlorat vor, das sich in W. als starke Säure verhält, so wie die Diazoniumverb. des 4-Amino-2,6-dibromphenols eine starke Säure ist. Freies Phenolphthalein dürfte ein Lacton sein, bei dem aber die Öffnungsgeschwindigkeit des Ringes extrem groß ist. Werden in seinem Mol. die OH- durch N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen oder die Phenolreste durch solche des Phloroglucintrimethyläthers ersetzt, so erhält man Verb., die von Alkali nicht angegriffen werden, aber mit ZnCl<sub>2</sub> u. — wenigstens unter gewissen Bedingungen — mit Säuren tieffarbige Verb. geben. Vf. faßt die Prodd. als innere Salze zwischen einer starken Base u. einer schwächeren Säure auf — die Farblosigkeit im festen Zustand ist auf die geringe Entfernung der positiven u. negativen Ladung im Mol. zurückzuführen —, die mit OH-Ionen keine undissoziierte Carbinol-



gruppierung, wohl aber mit H-Ionen undissoziierte Carboxyle bilden können. Der Vers., die Chinontheorie durch den Nachweis zu widerlegen, daß opt. akt. Phenolphthaleine von Alkali nicht racemisiert werden, ist bisher nicht geglückt. Nach Ansicht des Vf. widerlegt schon die Bldg. von  $(C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot C_6H_4OMgJ$  aus Fuchson u. Methyl-MgJ die chinoide Formulierung. — Die Auffassung der Halochromie läßt sich natürlich auf Verbb. mit anderen Zentralatomen übertragen, so daß BINDSCHEDLERS Grün als XII, Methylenblau als XIII aufzufassen wäre. — Vf. hebt die Übereinstimmung seiner Auffassung mit der kürzlich von MADELUNG (C. 1931. I. 3317) entwickelten hervor. (Kong. Danske Vidensk-Selskabs, mat.-fisiske Medd. 11. Nr. 6. 3—23. 1931.)

BERGMANN.

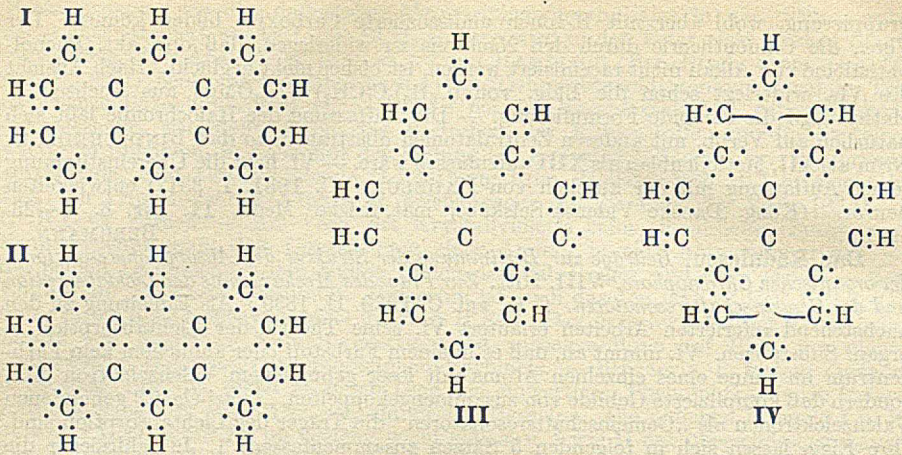
**Dan Rădulescu**, *Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Chromophore*. VIII. Mitt. *Zur Frage des Mechanismus der Lichtabsorption und der Gemeinschaftsresonatoren*. (VII. vgl. C. 1930. II. 1339.) Als Einleitung zu den nachstehend referierten Arbeiten erläutert Vf. seine Theorie der Lichtabsorption in organ. Substanzen. Vf. nimmt an, daß es in einem Farbstoff oder ähnlichem kein Farbzentrum im Sinne eines einzelnen Atoms mit loser gebundenem Valenzelektron gibt, sondern daß komplizierte Gebilde von zusammengekoppelten, „quasi-elast.“ gebundenen Valenzelektronen als „Gemeinschaftsresonatoren“ die Träger der Lichtabsorption sind. Ihre Eigg. lassen sich in folgenden 5 Sätzen zusammenfassen: 1. Je zahlreicher die Elementarkomponenten bei gleichbleibender Spannung, desto niedriger die Hauptfrequenzen. 2. Stark polar-negative Substituenten, noch mehr Anlagerung stark positiver Ladungen an den Resonatorelektronen vermindern die Hauptfrequenzen. 3. Mechan. Störungen u. Verzerrungen des Moleküls bewirken auch Störungen der Schwingungen. 4. Bei Schwingungen des Resonators treten auch die zu den Elektronen gehörigen A t o m e in harmon. Schwingungen, was Zuordnung einer infraroten Atomfrequenz zu der Resonatorfrequenz bedingt. 5. Die von den Elektronen absorbierte Lichtenergie wird in Wärme bzw. potentielle Lageenergie verwandelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2223—25. 16/9. 1931. Cluj, Physikal.-chem. Lab. d. Univ.) BERGMANN.

**Dan Rădulescu** und **F. Bărbulescu**, *Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Chromophore*. IX. Mitt. *Extinktionskurven einiger  $\omega, \omega'$ -Diphenylpolyene*. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Fortlaufende Konjugationen, wie sie im Naphthacen, Perylen oder den Carotinoiden vorkommen, bedingen ein charakterist. Absorptionsspektrum mit 3—5 gut ausgebildeten Banden. Vff. zeigen, daß zum Zustandekommen eines solchen mindestens 6 fortlaufend konjugierte Doppelbindungen nötig sind (11 zusammengekoppelte Elementarresonatoren). Denn 1,4-Diphenylbutadien zeigt nur e i n e strukturlose Bande, bei 1,6-Diphenylhexatrien sind schon Andeutungen von Strukturierung vorhanden, die beim 1,8-Diphenyloctatetraen bereits weit fortgeschritten ist. Erst beim 1,12-Diphenyldodekahexaen ist ein „Crocetinspektrum“ ausgebildet. — Für die Extinktionsmessungen wurde ein ZEISS-Quarzspektrograph mit rotierendem Sektor u. der kondensierte Funke zwischen Wolfram-elektroden benutzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2225—29. 16/9. 1931.) BERGMANN.

**Dan Rădulescu** und **Vasile Alexa**, *Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Chromophore*. X. Mitt. *Extinktionskurven einiger Azine*. (IX. vgl. vorst. Ref.) Vff. vergleichen die Spektren von 1,4-Diphenylbutadien, 1,8-Diphenyloctatetraen u. 1,12-Diphenyldodekahexaen einerseits mit denen von Benzalazin, Cinnamalazin u. 5-Phenylpentadienalazin andererseits. Erwartungsgemäß ergab sich, daß spektrale Ähnlichkeit vorhanden ist — die letzten beiden Paare sind sogar in Farbe u. Krystallgestalt sehr ähnlich —, daß aber die Heterogenität zweier Komponenten des Gemeinschaftsresonators u. die dadurch in ihnen bedingte elast. Spannung sich in einer Verschmierung des Spektrums äußert. Es entsteht eine etwas verzerrte „Umhüllende“ des Bandensystems des ursprünglichen Resonators. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2230—33. 16/9. 1931.)

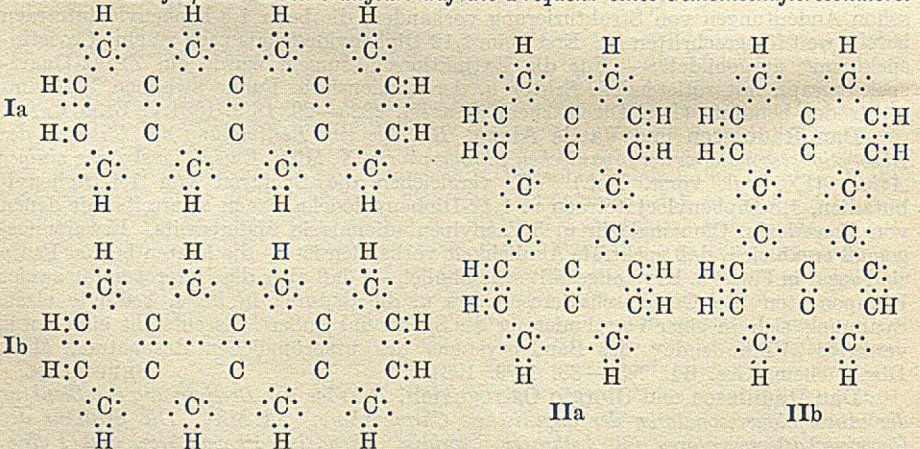
BERGMANN.

**Dan Rădulescu** und **Giorgio Ostrogovich**, *Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Chromophore*. XI. Mitt. *Die Struktur der Gemeinschaftsresonatoren im Anthracen, Acridin, Phenazin, Phenanthren und Pyren*. (X. vgl. vorst. Ref.) Nach RĂDULESCU (C. 1929. I. 1783) besteht Anthracen aus einem Gemisch einer inakt. u. einer akt. Form (I u. II), in dem letztere überwiegt. In den analog gebauten Verbb. Acridin u. Phenazin liegt das Gleichgewicht mehr auf der Seite der inakt. Form, während Phenanthren ganz gemäß der klass. Formel gebaut sein soll. Vom Pyren gibt es hingegen wieder zwei Elektromere (III u. IV). Die daraus gezogenen spektroskop. Folgerungen finden Vff. bestätigt. Das Anthracenspektrum besteht aus



zwei Ästen, einem crocetinähnlichen (entsprechend I) mit mehreren ausgeprägten Maxima, u. einem kurzwelligen, verschmierten, der II entspricht, u. wegen der größeren Begünstigung des letzteren im Gleichgewicht größere Extinktion aufweist. Phenanthren ähnelt dem Anthracen nicht u. absorbiert viel weiter im Ultraviolett. Wie Anthracen, haben die Spektren des Acridins u. Phenazins zwei Äste, deren langwellige — gemäß den Ergebnissen der vorstehend referierten Arbeit — als verzerrte Umhüllende des entsprechenden Anthracenastes erscheint. Die Pyrenkurve hat drei Äste: einen III entsprechenden, anthracenähnlichen, langwelligen, einen kurzwelligen, der dem Naphthalinkern in IV zugehört, u. einen noch kürzerwelligen, der dem zweigliedrigen Resonator in IV entspricht. Vff. geben noch die Kurven des Acridinium- u. des zweiwertigen Phenaziniumions, ferner die des  $\beta$ -Methylanthracens u. 9,10-Diphenylanthracens. Da in Chinonen derselbe Resonator vorliegt, wie in den Grund-KW-stoffen, ist mit den vorliegenden Messungen zugleich der Resonator aller Farbstoffe der Anthracen-, Acridin- u. Phenazinreihe bestimmt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 2233—40. 16/9. 1931.) BERG.

**Dan Rădulescu, Giorgio Ostrogovich und F. Bărbulescu, Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Chromophore.** XII. Mitt. *Einfluß der Anellierungsart auf die Frequenz eines Gemeinschaftsresonators.*



*Bestimmung der Struktur des Perylens.* (XI. vgl. vorst. Ref.) Sowohl Naphthacen, wie Perylen kann in zwei elektromeren Formen (Ia u. Ib, bzw. IIa u. IIb) auftreten. Ia u. IIa besitzen beide denselben Gemeinschaftsresonator mit 18 ident. Elementarponenten; nur ist die Anellierung verschieden. Auch die Formen Ib u. IIb besitzen gemeinsame Resonatoren. Dementsprechend sind die Spektren beider Verb. sehr ähnlich, sie bestehen aus einem langwelligen „Crocetin“-Ast u. einem kurzwelligen naphthalinähnlichen.

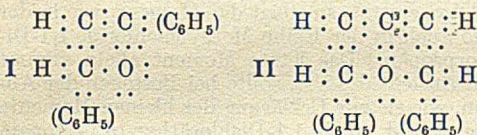
Die Verschiebung des ersteren nach kurzen Wellen u. seine Verzerrung beim Perylen führen Vf. auf den Unterschied der Anellierung zurück, der sich auch im Vergleich von Pyren u. Anthracen zeigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2240—42. 16/9. 1931.) BERG.

**Dan Rădulescu**, *Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Chromophore*. XIII. Mitt. *Zur Bestimmung der Struktur der halochromen Komplexverbindungen der Polykohlwasserstoffe, der Chinone und Polyketone*. (XII. vgl. vorst. Ref.) Die Färbungen aller Polyene mit offener oder geschlossener Kette mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Verbb., wie SnCl<sub>4</sub>, SbCl<sub>5</sub> etc., sind dadurch bedingt, daß Stoffe mit positiv polarem Zentralatom die innere Sphäre mit negativen polaren Liganden zu besetzen suchen. In den Polyenen ist negativ-polar nur der „elementare Resonator“, die Elektronen der Doppelbindung. Die intensive Farbe der entstehenden Verbb. ist wie die der SCHENKSEN Na-Additionsprodd. an Doppelbindungen u. Metallketyle zu deuten durch die Auflockerung des Elektronenverbandes im Resonator durch die Nähe des positiven Metallions. Entsprechend nebenstehender Oktettformel hat auch Überchlorsäure durch ihr positives Cl-Atom die Fähigkeit zur Komplexbldg. mit Polyenen, wie Vf. zeigen kann. Analoges gilt für die Doppelverbb. mit Nitrokörpern, an deren NO<sub>2</sub> sich die Resonatorelektronen anlagern. — Infolge der Vergänglichkeit der

Farben konnten nur folgende Komplexe vermessen werden: 1,12-Diphenyldodekahexaen mit SnCl<sub>4</sub> u. HClO<sub>4</sub>, 1,8-Diphenyloctatetraen mit SnCl<sub>4</sub> (mit HClO<sub>4</sub> vorübergehend blau) — 1,6-Diphenylhexatrien färbt sich mit SnCl<sub>4</sub> in Bzl. vorübergehend rosenschwarz, Crocetin mit SnCl<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Bixin u. Perylen ebenso, Naphthacen mit SnCl<sub>4</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Pyren mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ebenso Dibrom- u. Dichloranthracen. — Es werden ferner angegeben die Extinktionskurven für Benzalacetophenon, Dibenzalacetone, Cinnamalacetophenon, Dicinnamalacetone u. Bis-[5-phenylpentadienal]-acetone, sowie für die halochromen Verbb. aus Benzalacetophenon, Cinnamalacetophenon u. Bis-[5-phenylpentadienal]-aceton mit HCl; in der angegebenen Reihe nimmt der halochrome Effekt bedeutend zu, so daß schließlich ganz neue Banden auftreten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2243—49. 16/9. 1931.)

BERGMANN.

**Dan Rădulescu und Vasile Alexa**, *Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Chromophore*. XIV. Mitt. *Über die Struktur der Gemeinschaftsresonatoren der Polyketone*. (XIII. vgl. vorst. Ref.) Die Polyketone



vom Typ des Benzalacetophenons bzw. Dibenzalacetons dürften ihre Farbe chinhydranartigen Formen (wie I u. II) verdanken, die im Gleichgewicht stehen mit den nichtkonjugierten Elektromeren bzw. (bei Typ II) den halbkonjugierten Formen. Die daraus sich ergebende Folgerung, daß das langwellige Absorptionsmaximum von I über II, Cinnamalacetophenon, Dicinnamalacetone bis zum Bis-[5-phenylpentadienal]-aceton nach längeren Wellen sich verschiebt, u. daß kürzerwellige Maxima, den nicht fortlaufend konjugierten Elektronen u. der Carbonylgruppe entsprechend, auftreten, ist durch die in der XIII. Mitt. wiedergegebenen Kurven bestätigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2249—50. 16/9. 1931.)

BERGMANN.

**G. Kögel**, *Über die photochemischen Umsetzungen der Kohlensäure*. Vf. behandelt zunächst die therm. Bldg. von Formaldehyd u. Acetaldehyd aus Methan u. CO<sub>2</sub>, um daraus Schlüsse auf die photochem. Bldg. ziehen zu können. Für die CO<sub>2</sub>-Assimilation kommt eine Anregung durch das Chlorophyll in Betracht, welche durch das Licht gegeben ist, das auf die —CH=CH— u. —CH=N—Gruppen des Chlorophylls einwirkt. Vf. weist auf die aus Unterss. über Desensibilisatoren bekannte Analogie zwischen SH-Verbb. u. den CH=N-Gruppen hin. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 30. 196—201. Sept. 1931.)

FRIESER.

**Emil Baur**, *Desensibilisierung beim Uranylformiat und Kaliumferrioxalat*. Die Stärke der desensibilisierenden Wrkg. von Cl<sup>-</sup>, Co<sup>++</sup>, Fe<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup>, auf die Photolyse von Uranylformiat wird durch eine Gleichung wiedergegeben. Vernichten sich die primären Photolysenprodd. in einer nachfolgenden Dunkelrk. gegenseitig, wie dies beim Belichten einer Lsg. von Uranylsulfat u. KJ vorkommt, so entsteht ein stationärer Zustand. Die Photolyse des Kaliumferrioxalates erfolgt ohne Desensibilisierung durch das Rk-Prod. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 30. 88—94. Aug. 1931.) FRIE.

**H. H. Schmidt**, *Berechnung der Adsorptionswärmen für atomares Silber und atomares Halogen an Chlor-, Brom- und Jodsilber auf Grund von photo-, thermo- und elektrochemischen Daten.* Der Unterschied zwischen der therm. u. photochem. Zers.-Wärme der Halogensilber wird als Summe der Adsorptionswärmen von atomarem Ag u. atomarem Halogen an das Halogensilber gedeutet. Die Adsorptionswärme für Silber an Halogensilber wird auf Grund von z. T. schon bekannten elektrochem. Daten ermittelt u. die Adsorptionswärme des Halogens als Differenz bestimmt. Die Adsorptionswärmen für atomares Ag nehmen von AgCl zu AgJ ab, für atomares Halogen zu. Ein Sekundärprozeß, der in einer Kondensation der adsorbierten Ag-Atome besteht, ist bei allen Halogensilbern theoret. möglich, da die bei der Kondensation freiwerdende Wärme größer ist als die verschiedenen Adsorptionswärmen. Ein anderer Sekundärprozeß, der in der Mol.-Bldg. aus adsorbiertem Halogen besteht, ist nur bei Cl u. Br möglich, bei AgJ reicht die Kondensationswärme nicht aus, um die Adsorptionsverb. zu zerstören. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 30. 147—56. Aug. 1931. München, Wiss. Lab. Perutz.) FRIESER.

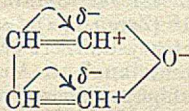
Charles Phelps Smyth, Dielectric constant and molecular structure. (Amer. Chem. Soc. Monograph). New York: Chemical Catalog Co. 1931. (224 S.) 8°. \$ 4.—.

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

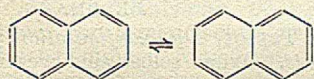
**Paul Gross**, *Dipolmomente von Dichlorpropanen.* Es werden in der üblichen Weise die Dipolmomente folgender Substanzen gemessen, wobei die Elektronenpolarisation gleich der Molrefraktion für die Natrium-D-Linie gesetzt wird: *1,1-Dichloräthan* (Kp. 57,0—57,1°) 1,98, *1,2-Dichloräthan* (Kp. 83,6—83,8) 1,86, in einer anderen Meßreihe 1,88, *1,1-Dichlorpropan* (Kp. 86,2—89,1, also nicht sehr rein) 2,06, *2,2-Dichlorpropan* (Kp. 68,86—69,06) 2,18, *1,2-Dichlorpropan* (Kp. 96,4—96,6) 1,85, *1,3-Dichlorpropan* (Kp. 120,5—120,6) 2,24. — Der Wert für 1,1-Dichloräthan stimmt überein mit dem von GHOSH, MAHANTI u. SEN-GUPTA (C. 1929. II. 391) u. dem von MAHANTI u. DAS-GUPTA (C. 1929. II. 1898) angegebenen; der für 1,2-Dichloräthan nur zum Teil mit schon bekannten Werten —, was noch näher untersucht werden soll. — Vf. berechnet für die gemessenen u. einige andere Verbb. Momente nach der Methode von EUCKEN u. MEYER (C. 1929. II. 1898), bzw. für Verbb. mit freier Drehbarkeit maximale Momente. Die Diskussion ergibt folgendes: Werden die H-Atome eines Kohlenstoffs, das ein oder zwei Cl-Atome trägt, durch Alkyl ersetzt, so steigt das Moment, wie in der Reihe Methylchlorid → Äthylchlorid, so auch in der Reihe Methylenchlorid, 1,1-Dichloräthan, 1,1-Dichlorpropan, 2,2-Dichlorpropan. Das letzte Moment allein stimmt mit dem berechneten Wert überein. Nach Ansicht des Vfs. sollte bei Bestehen der Abstoßung zwischen benachbarten Cl-Atomen, wie sie zur Erklärung der kleinen Momente von Methylenchlorid u. Chlf. angenommen wird, auch 1,1-Dichloräthan u. -propan, sowie 2,2-Dichlorpropan das Moment des CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1,60) besitzen. Da Vf. auch die beobachteten größeren Werte nicht durch kompensierende Polarisation der substituierten Methylgruppen durch das Chlor nach STUART (C. 1930. I. 1903) erklären will, nimmt er an, daß das kleine Moment des CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Polarisation der Cl-Atome durch die Protonen der H-Atome am selben C hervorgerufen wird — als Analogie wird die Deutung des kleinen Moments der HCl-Molekel nach DEBYE angeführt, wo allerdings die zwei Atome nicht durch ein drittes getrennt sind. Sekundär kann der angenommene Effekt H u. Cl einander nähern, u. so die Cl-Valenzen spreizen, oder es kann durch Deformation der Elektronenverteilung in den Chloratomen ein kleineres Moment der C-Cl-Bindung erzeugt werden, was DEBYE (C. 1930. II. 2609) allerdings ablehnt. — Bzgl. der Substanzen mit freier Drehbarkeit führt Vf. aus, daß an sich für 1,2-Dichloräthan das Moment 0 erwartet werden könnte, u. daß das gefundene Moment durch die das Molekül aus der trans-Lage (Moment 0) herausdrehende therm. Energie zu deuten ist. Es ist zu erwarten, daß 1,2-Dichloräthan u. -propan das gleiche Moment haben. Das sich für 1,3-Dichlorpropan ergebende Maximalmoment (3,74) entspricht einer Form, in welcher jedes der resultierenden Momente aus 2 H u. Cl an den endständigen C-Atomen parallel zu dem anderen u. in der gleichen Ebene liegt, die unter 76° gegen diejenige Ebene steht, in welcher die drei C u. die Resultierende der beiden H am C<sub>3</sub> liegen. Fast das Maximalmoment ergibt sich auch, wenn alle drei C in einer Ebene liegen, u. diese auch alle oben erwähnten Resultanten (die der Cl in gleicher Richtung) enthält, d. h. wenn die endständigen C-Atome um etwa 80° aus der Maximumstellung herausgedreht sind. Jedoch hält Vf. es nicht für richtig, auf diesem Wege das für 1,3-Dichlorpropan gefundene

höhere Moment zu erklären. Es scheint, daß das Moment eines nichtstarrten Mol. durch den Abstand der polaren Gruppen bestimmt ist. (Physikal. Ztschr. **32**. 587—92. 1/8. 1931. Leipzig, Physikal. Inst. d. Univ., u. Durham, North Carolina (U. S. A.), Univ.)

**Eric Charles Edward Hunter und James Riddick Partington**, *Untersuchungen über dielektrische Polarisation*. 1. Mitt. *Benzollösungen von Furan, Äthylmercaptan und Diäthylsulfid*. In der üblichen Anordnung bestimmen Vff. die Momente von Furan, Äthylmercaptan u. Diäthylsulfid zu 0,63, 1,39 bzw. 1,57. — Daß Dialkylsulfide höhere Momente haben als die entsprechenden O-Verbb., ist auf die größere Polarisierbarkeit des Schwefels zurückzuführen. Jedoch haben H<sub>2</sub>S u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH kleinere Momente als W. u. A. Daß C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH ein größeres Moment hat als H<sub>2</sub>S, führen Vff. auf Induktionseffekte in der Kohlenstoffkette zurück. In der Reihe H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH sinkt die Assoziation parallel dem Moment. SH-Gruppen assoziieren sich weder miteinander, noch mit OH-Gruppen, worauf die überraschend geringe Löslichkeit von Mercaptanen in W. zurückzuführen ist. — Da in der C-SH-Gruppe die Richtung des Moments vom C zum S gehen muß, dürfte die SH-Gruppe ortho-para-dirigierend sein. — Dem gegenüber den Äthern größeren Moment der Dialkylsulfide entspricht ihre größere Additionsfähigkeit. Das Moment ist durch eine Winkelung am Schwefel bedingt. Aus dem Moment des H<sub>2</sub>S (1,10) u. dem von HUND (C. 1925. I. 1843) für H<sub>2</sub>S angegebenen Winkel von 62° errechnet sich das SH-Moment zu 0,65, daraus u. aus dem Moment des Äthylmercaptans der Winkel zwischen dem letzteren Moment u. dem der SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe zu 22°, das Moment der SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe zu 0,91. Mit diesem Wert kann man das Moment des Diäthylsulfids berechnen, es ergibt sich 1,68, während 1,57 gefunden ist. Nimmt man den Radius des S-Ions zu 1,69 Å, den Abstand zweier C-Atome zu 1,5, u. setzt voraus, daß sich die 2 Gruppen gerade berühren, so ergibt sich für Diäthylsulfid ein Winkel von 38°, für Diphenylsulfid ein solcher von 56°. — Daß Furan u. Thiophen so viel kleinere Momente haben als Äther u. Diäthylsulfid, wird auf einen Induktionseffekt der Doppelbindung gemäß dem nebensteh. Schema zurückgeführt. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2062—70. Ang. Univ. of London, East London College.)



**Nobuo Nakata**, *Versuche zur Frage des Naphthalinmodells*. Vff. versucht durch Dipolmessungen Beiträge zur Feinstruktur des Naphthalins zu erbringen, dessen von



AUWERS (LIEBIGS Ann. **422** [1920]. 192; C. 1923. I. 1030) vertretene Formulierung als nebensteh. Gleichgewicht nicht alle Eigg. wiedergibt, z. B. die Tatsache, daß zu  $\beta$ -Stellungen sich vielfach nur die  $\alpha$ -, nicht die zweite  $\beta$ -Stellung als ortho-Stellung verhält, oder die spektroskop. Befunde von H. DE LÁSZLÓ (C. 1928. I. 2398). Es wurde gefunden für  $\alpha$ -Nitronaphthalin das Moment  $3,88 \times 10^{-18}$ , für  $\alpha$ -Fluornaphthalin 1,42, für  $\alpha$ -Chlornaphthalin 1,50, für  $\alpha$ -Bromnaphthalin 1,48, für  $\beta$ -Fluornaphthalin 1,49, für  $\beta$ -Chlornaphthalin 1,57, für  $\beta$ -Bromnaphthalin 1,69, für 2,6-Dichlornaphthalin 0,60, für 1,4-Dichlornaphthalin 0, für 1,7-Dichlornaphthalin 2,58, für 1,5-Difluornaphthalin 0, für 1-Brom-5-nitronaphthalin 2,49, für 1-Brom-2-fluornaphthalin 2,34, für 1-Brom-2-jodnaphthalin 1,80. Die Werte für die Monohalogenverbb. stimmen befriedigend mit denen von PARTS (C. 1931. I. 901) überein; im Fall des  $\beta$ -Chlornaphthalins dürfte der Wert von PARTS (1,72) besser sein. — Als wichtige Folgerung ergibt sich, daß die  $\beta$ -Stellungen im Naphthalin aliphatischer sind als die  $\alpha$ -Stellungen. Die für 1,4-Dichlornaphthalin, 1,7-Dichlornaphthalin, 1,5-Difluornaphthalin u. 1-Brom-5-nitronaphthalin gefundenen Werte zeigen ebenso wie das von HÖJENDAHL (Diss., Kopenhagen 1928) zu 0,6 bestimmte Moment des 1,5-Dinitronaphthalins an, daß auch in diesen Derivv. das Naphthalin zentrosymm. gebaut ist, da sich die Substituentenvektoren sehr genau additiv verhalten. Auch das Moment des 1,7-Dichlornaphthalins ergibt sich durch Vektoraddition aus den Momenten des  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Chlornaphthalins unter dem Modellwinkel 60°. Wenn sich der Befund am 2,6-Dichlornaphthalin bestätigt, was weitere Messungen zeigen sollen (vgl. WILLIAMS u. FOGELBERG, C. 1931. II. 1107), so muß das Naphthalin in dieser Verb. gewinkelt sein. Aus den Momenten von 1-Brom-2-fluor- u. 1-Brom-2-jodnaphthalin ergibt sich, daß hier dieselbe Valenzspreizung (76 bzw. 105°) auftritt, wie nach BERGMANN, ENGEL u. SÁNDOR (C. 1930. II. 3117) bei den entsprechenden Benzolderivv. (vgl. HASSEL u. NAESHAGEN, C. 1931. II. 388). Auch in den Stellungen 1 u. 8 sollte eine Beeinflussung der Substituenten eintreten. Der von HÖJENDAHL (l. c.) für 1,8-Dinitronaphthalin

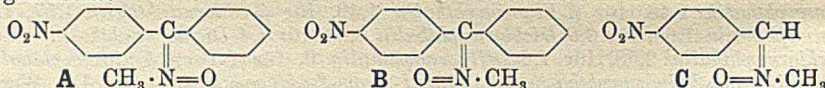
BERGMANN.

angegebene Wert (7,1) scheint dafür zu sprechen, wenn man ihn mit dem oben bestimmten Moment des  $\alpha$ -Nitronaphthalins vergleicht.

**Versuche.** Die meisten Präparate wurden nach Literaturangaben hergestellt.  $\alpha$ -Naphthalindiazoniumborfluorid,  $C_{10}H_7N_2F_4B$ . Aus diazotiertem  $\alpha$ -Naphthylamin mit  $HBF_4$ . Zers.-Punkt 110°. Zers. nach BALZ u. SCHIEMANN (C. 1927. II. 73) lieferte  $\alpha$ -Fluornaphthalin. —  $\beta$ -Naphthalindiazoniumborfluorid,  $C_{10}H_7N_2F_4B$ . Darst. analog. Aus Methylalkohol Blättchen, Zers.-Punkt 116°. Therm. Zers. ergab  $\beta$ -Fluornaphthalin. — 1,5-Naphthylendiaminchlorhydrat (F. oberhalb 290°). Zers.-Punkt 190°. — 1,5-Difluornaphthalin,  $C_{10}H_6F_2$ . Aus dem vorigen. Aus Methylalkohol F. 70°, Blättchen (vgl. SCHIEMANN, GUEFFROY u. WINKELMÜLLER, C. 1931. II. 1281). — 1-Brom-2-naphthalindiazoniumborfluorid,  $C_{10}H_6N_2BrF_4B$ . Aus 1-Brom-2-naphthylamin (Darst. nach LELLMANN u. SCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20 [1887]. 3754). Aus wasserhaltigem Methylalkohol Stäbchen, Zers.-Punkt 98—99°. — 1-Brom-2-fluornaphthalin,  $C_{10}H_6FBr$ . Aus dem vorigen. Aus Methylalkohol F. 49°. — 1-Brom-2-jodnaphthalin,  $C_{10}H_6JBr$ . Aus 1-Brom-2-naphthylaminchlorhydrat in der üblichen Weise. Kp.<sub>21</sub> 180—190°. Aus A. F. 94° (vgl. MELDOLA, Journ. chem. Soc., London 47 [1885]. 523). — 1-Brom-2-chlornaphthalin,  $C_{10}H_6ClBr$ . Darst. analog. Kp.<sub>21</sub> 110°. F. 60°. — Vf. hat im Anschluß an die Beobachtung, daß 2,6-Dichlornaphthalin vielleicht ein endliches Moment hat, Naphthalin also gewinkelt ist, versucht,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthylamin, sowie  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthoesäure in opt. Antipoden zu zerlegen, was nicht gelang. —  $\alpha$ -Naphthoesäures Brucin,  $C_{34}H_{34}O_6N_2 + H_2O$ . Aus den Komponenten in A. Aus Aceton Nadelbüschel, F. 182° (Zers.).  $[\alpha]_D = -27,0^\circ$  (in Chlf.). —  $\beta$ -Naphthoesäures Brucin,  $C_{34}H_{34}O_6N_2$ . Darst. analog. Aus Aceton harte Drusen, F. 139° (Zers.).  $[\alpha]_D = -13,7^\circ$  (in Chlf.). —  $\beta$ -Naphthoesäures Chinin,  $C_{31}H_{32}O_4N_2$ . Darst. analog. Aus Aceton Nadeldrusen, F. 130—131° (Zers.).  $[\alpha]_D = -152,9^\circ$  (in Chlf.). Das Chininsalz der  $\alpha$ -Naphthoesäure wurde nicht kristallisiert erhalten. — Camphersulfonsäures  $\alpha$ -Naphthylamin,  $C_{20}H_{25}O_4NS$ . Darst. analog. Aus Methyläthylketon Drusen, F. 186°.  $[\alpha]_D = +23,4^\circ$  (in A.). — Camphersulfonsäures  $\beta$ -Naphthylamin,  $C_{20}H_{25}O_4NS$ . Darst. analog. Aus W. F. 200°.  $[\alpha]_D = +29,2^\circ$  (in A.). — Bromcamphersulfonsäures  $\alpha$ -Naphthylamin,  $C_{20}H_{24}O_4NSBr$ . Aus den Komponenten in Aceton. Aus Aceton Drusen, F. 219°.  $[\alpha]_D = +60,6^\circ$  (in Aceton). — Bromcamphersulfonsäures  $\beta$ -Naphthylamin,  $C_{20}H_{24}O_4NSBr$ . Darst. analog. Aus W. Nadeln, F. 192°.  $[\alpha]_D = +38,1^\circ$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2059—69. 16/9. 1931. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

BERGMANN.

Leslie Ernest Sutton und Thomas Weston Johns Taylor, Die Konfigurationen von Oximen, bestimmt durch Messungen des Dipolmoments. Oxime selbst sind wegen ihrer weitgehenden Assoziation in Lsg. zu Dipolmessungen nicht geeignet, wohl aber ihre N-Methyläther. In der einen Form des p-Nitrobenzophenonoxim-N-methyläthers kompensieren sich die polaren Gruppen ( $NO_2$  u.  $NO$ ) teilweise, in der anderen dagegen nicht:



BRADY u. MEHTA (C. 1925. I. 500) haben nur ein Oxim des p-Nitrobenzophenons rein in Händen gehabt, ihr zweites enthielt noch etwas von dem ersten. Der N-Methyläther des  $\alpha$ -Oxims (F. 159°) hat das Moment 6,60 u. entspricht Formel B, der des  $\beta$ -Oxims (F. 136°) hat das Moment 1,09 u. Formel A. Da die korrespondierenden Oxime sich einheitlich bei der BECKMANNschen Umlagerung verhalten — Oxim vom F. 159° gibt p-Nitrobenzanilid, das vom F. 136° Benz-p-nitranilid —, läßt sich folgern, daß bei der Umlagerung anti-ständige Gruppen den Platz tauschen. Von einem Aldoxim gibt es bisher in keinem Fall die beiden isomeren N-Methyläther; jedoch wird angenommen, daß die eine bekannte Form dem  $\beta$ -Oxim zugehört, vor allem, weil sie aus dem  $\beta$ -Oxim in viel größerer Ausbeute entsteht (BRADY, DUNN u. GOLDSTEIN, C. 1926. II. 3091). Da der N-Methyläther des p-Nitrobenzaldoxims das Moment  $6,4 \pm 0,1$  hat, entspricht er Formel C. Nach BRADY u. DUNN (C. 1926. II. 3093) gibt er bei der BECKMANNschen Umlagerung mit Acetanhydrid p-Nitrobenzoesäuremethylamid; auch hier findet also Platztausch anti-ständiger Gruppen statt. Wenn der N-Äther wirklich dem  $\beta$ -Oxim konfiguratativ entspricht, kommt letzterem die analoge Struktur zu, was schon andere Autoren angenommen haben.

**Versuche.**  $\beta$ -p-Nitrobenzophenonoxim,  $C_{13}H_{10}O_3N_2$ . Bei der Oximierung von

p-Nitrobenzophenon neben der  $\alpha$ -Form; die  $\beta$ -Form gibt ein ll. Na-Salz. Aus A., dann Bzl. F. 136°. Das Prod. von BRADY u. MEHTA (l. c.) vom F. 115° ist ein durch Krystallisation nicht zerlegbares Gemisch beider Oxime. Das neue Oxim gab mit  $\text{PCl}_5$  Benz-p-nitranilid, aus A., F. 199°. —  $\beta$ -p-Nitrobenzophenonoxim-N-methyläther,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ . Bei der Methylierung des vorigen neben dem in h. Ä. l.  $\beta$ -O-Äther (aus Methylalkohol Tafeln, F. 96°). Aus A. gelbe Nadeln, F. 186°. — Vom p-Nitrobenzaldoxim-N-methyläther konnte infolge seiner geringen Löslichkeit nur in einer Verdünnung die Gesamtpolarisation gemessen werden. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2190—95. Aug. Oxford, The DYSON PERRINS Lab.) BERGMANN.

**Ziro Yamauti und Masayasu Okamatu**, *Elektrische und photometrische Eigenschaften der elektrodenlosen Ringentladung*. Die zur Erzeugung der Entladung erforderliche Stärke des Spulenstromes erwies sich als abhängig von Gasdruck, Frequenz des Stromes, Ausmaß der Spule, Lage von Spule zur Lampe. Die Farbe des emittierten Lichtes schwankt mit dem Grad der Anregung. (Res. electrotechn. Lab., Tokyo 1931. Nr. 302. 1—18. Mai.) FRIESER.

**Kwai Umeda und Mitsuo Shôyama**, *Einige besondere Typen der sekundären Lichtenbergfiguren*. Vff. untersuchen sekundäre u. tertiäre LICHTENBERG-Figuren, die durch Elektroden von verschiedenen Formen, bei verschiedenen Spannungen u. bei verschiedenem Abstand gewonnen werden. Es wurde festgestellt, daß bei der Änderung der Elektrodenformen die Polarität dieser nicht nur die Ausbreitung, sondern auch die Form der sekundären u. tertiären LICHTENBERG-Figuren beeinflußt. Aufnahmen von einigen typ. Figuren sind der Arbeit beigelegt. (Science Reports Tokyo Bunrika Daigaku 1. 127—32. 23/5. 1931.) ASCHERMANN.

**Lydia Inge und Alexander Walther**, *Elektrische Entladungen in Steinsalz*. Ausführliche Mitt. über die C. 1931. II. 1108 referierte Arbeit. (Ztschr. Physik 71. 627—45. 19/9. 1931. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst.) SKALIKS.

**A. Courtener und J. Ignatowitsch**, *Zur Frage des Elektrizitätsdurchganges durch Ebonit*. Methodik der Messungen. Allgemeiner Charakter des Auf- u. Entladungsstromes. Abhängigkeit der im Dielektrikum angespeicherten Elektrizitätsmenge von der Zeit der Wrkg. des Feldes. Best. der Polarisation u. ihrer Abhängigkeit von Spannung u. Zeitdauer des Außenfeldes. Verhältnis der Stromkraft im Ebonit zu der Größe der erteilten Spannung. (Ann. Physik [5]. 10. 681—94. 11/8. 1931. Kiew, Röntgeninst.) SKALIKS.

**Zenji Nishiyama**, *Über den elektrischen Widerstand des Kohlenstoffs*. Der Widerstand von reinen Kohlefäden, hergestellt durch Verkohlen von Kunstseidefäden im Hochvakuum u. Verstärken dieser Kohlefäden durch Niederschlagen von C aus  $\text{CCl}_4$  am erhitzten Faden, wurde bei Temp. zwischen 0 u. 2000° gemessen; die Korngröße des C wurde mittels Röntgenstrahlen ermittelt. Außerdem wurden die Fäden  $\frac{1}{2}$  bzw. 1 Stde. auf 2500 oder 3000° erhitzt; der Widerstand der so behandelten Proben wurde mit dem der unbehandelten verglichen. — Das Kornwachstum des Graphits setzt bei seiner Erhitzung auf 2500—3000° ein. Graphit, der aus kleinen Krystallen besteht, hat einen viel größeren Widerstand als Metalle; mit steigender Temp. wird der Widerstand zunächst kleiner, erreicht ein Minimum u. steigt von da an gleichmäßig an. Setzt durch Erhitzen auf sehr hohe Temp. das Kornwachstum ein, so verschiebt sich das Minimum der Temp.-Kurve des Widerstandes zu tieferen Temp. u. der Widerstand der 1 Stde. auf 3000° erhitzten Substanz unterscheidet sich ebenso wie sein Temp.-Koeff. nicht mehr von dem gewöhnlichen Metalle. — Die Erscheinungen werden erklärt durch das Zusammenwirken zweier entgegengesetzter Einflüsse: a) Einfluß eines Zwischenraumes an der Korngrenze, b) Veränderung der Anzahl freier Elektronen an der Oberschicht der Korngrenze. (Ztschr. Physik 71. 600—15. 19/9. 1931. Sendai [Japan].) SKALIKS.

**Robert Schwarz und Josef Halberstadt**, *Das elektrische Leitvermögen krystallisierter und glasiger Silicate aus dem System  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$* . Es wird untersucht, inwieweit die elektr. Leitfähigkeit der Silicate bei der Aufstellung ihrer Zustandsdiagramme als Hilfsmittel herangezogen werden kann. Zur Unters. der Art der Leitfähigkeit von Na-Silicaten u. zum Nachweis der Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes in denselben wurde eine Methode angewandt, die sich von den bisherigen Anordnungen dadurch unterscheidet, daß die zu transportierende Ionenart, anstatt einem Metall, einer Legierung oder einem Salz, einem Glase entnommen wird. Die Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes konnte mit einer Genauigkeit von 1,4% bestätigt werden. — Das Leitvermögen des Natriummetasilicats, welches mit steigender Temp. stetig

wächst, zeigt bei 800° einen Sprung. Von 840° ab wird der Temp.-Koeff. wieder n. Von etwa 950° ab macht sich die Nähe des F. durch erhöhte Zunahme des Leitvermögens bemerkbar. Die Möglichkeiten für die Deutung des Sprunges werden diskutiert. Die Unters. der Abhängigkeit des Leitvermögens von der Wärmevorbehandlung zeigte, daß nach dem ersten Erhitzen auf 870° die Leitfähigkeit im Temp.-Bereich von 730 bis 790° um etwa 20% kleiner geworden ist, während bei weiterem Erhitzen sich eine geringe Zunahme zu erkennen gab. Man kann annehmen, daß die Wrkg. des Polyeutektikums im wesentlichen mittelbar ist, u. zwar so, daß das Schmelzen der Verunreinigungshaut eine Entspannung hervorruft, die ähnlich wie bei Gläsern im Gebiet der Entspannungstemp. eine Erhöhung des Leitvermögens zur Folge hat. — Die Leitfähigkeitskurven von drei reinen Na-Silicatgläsern zeigten bis zum Transformationspunkt einen nahezu parallelen geraden Verlauf. Nach dem Transformationspunkt nimmt der Temp.-Koeff. mit wachsendem SiO<sub>2</sub>-Geh. zu, wobei er in allen Fällen kleiner ist als der von Krystallen derselben Zus. — Es wurde ferner das Leitvermögen von sechs Proben aus dem System Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> von 1 Na<sub>2</sub>O·1 SiO<sub>2</sub> bis 1 Na<sub>2</sub>O·4 SiO<sub>2</sub> gemessen u. die charakterist. Punkte mit dem Zustandsdiagramm des Systems verglichen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **199**. 33—47. 8/7. 1931. Frankfurt a. M., Anorgan. Abt. d. Chem. Inst.)

KLEVER.

**W. A. Yager und S. O. Morgan**, *Oberflächenleitung von Pyrexglas*. Die Leitfähigkeit der Oberflächenschicht auf Pyrexglas wird bei verschiedenen Feuchtigkeiten u. bei Frequenzen von 1—100 kHz gemessen. Die Oberflächenleitfähigkeit sowie die Oberflächenkapazität hängen ab von der Dicke des Oberflächenfilms, die ihrerseits von der relativen Feuchtigkeit abhängt. Die Oberflächenleitfähigkeit hängt weiter von der Vol.-Leitfähigkeit des Oberflächenfilms ab. Die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Frequenz zu, die Kapazität ab, was auf einer Polarisation beruhen dürfte. Dielektr. Verlust u. Absorption genügen der Gleichung von SCHWEIDLER (Ann. Physik **24** [1907]. 711). (Journ. physical Chem. **35**. 2026—42. Juli 1931. New York, N. Y., Bell Telephone Labor.)

LORENZ.

**Ferdinand Waibel**, *Die elektrische Leitfähigkeit des Kupferoxyduls in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung*. Der Einfluß der Wärmebehandlung auf die Leitfähigkeit von massivem Cu<sub>2</sub>O wurde im Temp.-Gebiet von 0 bis 1050° unter gleichzeitiger Änderung des O<sub>2</sub>-Druckes von 0 bis 1 at untersucht. — Längeres Tempern im Gebiet zwischen etwa 450—550° u. sehr rasches Abkühlen erzeugt ein Maximum möglicher Leitfähigkeit. Als obere Leitfähigkeitsgrenze wurden bisher etwa 70 Ohm·cm gemessen an einem Ausgangsmaterial, das vorher den etwa 250-fachen spezif. Widerstand hatte. Längeres Tempern oberhalb u. unterhalb dieses Temp.-Gebietes u. Abschrecken erzeugt wesentlich geringere Leitfähigkeiten. Die Temperwrkg. von 500° abwärts ist unabhängig vom O<sub>2</sub>-Druck. Oberhalb 500° tritt bei längerem, völligem O<sub>2</sub>-Entzug starke Vergrößerung des spezif. Widerstandes ein (bis zu 10<sup>7</sup> Ohm·cm). Parallel der Änderung der Leitfähigkeit geht eine solche des Temp.-Koeff.; hoher Widerstand ist mit großem, kleiner mit kleinem Temp.-Koeff. verbunden. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern **10**. Nr. 4. 65—69. 25/7. 1931. Siemensstadt, Forschungslab.)

SKALIKS.

**Ferdinand Waibel**, *Über Gleichrichterwirkungen an Kupferoxydul*. Die Identität der Gleichrichterwrkgg. von Fremdkontakten gegen massives, geätztes Cu<sub>2</sub>O mit der von aufgewachsenem Cu<sub>2</sub>O gegen das Mutterkupfer wird auch der absol. Größe nach durch Verss. sichergestellt. Der Sperrwiderstand von Aquadag (kolloidalem Graphit) wurde gemessen: niedrigster Wert 0,4 Ohm/qcm. Dieser als sperrfreie Elektrode bewährte Anstrich hat also auch einen gewissen Sperrwiderstand. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern **10**. Nr. 4. 70—72. 25/7. 1931. Siemensstadt, Forschungs-lab.)

SKALIKS.

**Ragnar Holm**, *Zur Theorie der ruhenden, metallischen Kontakte mit und ohne Fremdschicht. (Eine Übersicht.)* Eine Fremdschicht in einem Kontakt veranlaßt in der Regel einen den metall. Ausbreitungswiderstand weit überragenden Übergangswiderstand, welcher etwa proportional zur Schichtdicke ist. Wo man nur einige Mol.-Durchmesser dicke Fremdschichten vermuten könnte, treten aber Übergangswiderstände auf, die um mehrere Zehnerpotenzen kleiner sind als man aus der Proportionalität zur Dicke erwarten würde. Es ist möglich, daß solche „Sperrhäute“ für die Leitungselektronen die Rolle leicht zu durchdringender Potentialschwellen spielen. Noch wahrscheinlicher ist es, daß das Sperrhautmaterial in das Metall hineingepreßt wurde, so daß „gestörte metall.“ Kontakte entstanden. — Die wirklichen



Fremdschichten können im allgemeinen durch Feldstärken von der Größenordnung  $10^6$  V/cm gefrittet werden. Dabei entstehen in ihnen kleine metall. Brücken zwischen den Elektrodenflächen, wodurch eine verbesserte Leitfähigkeit zustande kommt, die so lange besteht wie die Brücken intakt bleiben. Die Fritterung kann sich zum zerstörenden Durchschlag entwickeln. Stoßionisierungsdurchschlag ist davon wesensverschieden. — Die Widerstand-Spannungscharakteristik eines jungfräulichen Kontaktes erleidet einen „Entfestigungsabfall“, wenn der Strom die Kontaktfächen auf die Entfestigungstemp. bringt. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 10. Nr. 4. 1—19. 25/7. 1931. Siemensstadt, Forschungslab.) SKALIKS.

**Ragnar Holm, Friedrich Güldenpfennig, Else Holm und Rudolf Störmer**, *Untersuchungen über ruhende, gestört metallische Kontakte und über Kontakte mit Fremdschichten*. (Vgl. vorst. Ref.) Die im vorst. Ref. wiedergegebene Theorie von HOLM wird durch Beobachtungen an Kontakten der Art Ni-NiO (als Fremdschicht) gegen Au, Ni oder Graphit, Ni-Lack gegen Au oder Graphit, Cu-Cu<sub>2</sub>O gegen Au eingehend bestätigt. — Die Unters.-Methodik, besonders die opt. Schätzung der Schichtdicken aus den Interferenzfarben (nach einem genaueren Verf. als bisher bei gewissen anderen Beobachtern) ist ausführlich wiedergegeben. (Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 10. Nr. 4. 20—64. 25/7. 1931. Siemensstadt, Forschungslab.) SKALIKS.

**Karl Lark-Horowitz**, *Die Phasengrenzkräfte an der Grenze Dielektrikum — wässrige Lösung*. (Vgl. C. 1931. II. 1680.) Vf. u. Mitarbeiter haben gezeigt, daß verschiedene Gläser in wss. Lsg. sich wie Mischelektroden verhalten, die in bestimmten Konz.-Bereichen die Elektrodenfunktion für die in überwiegender Konz. vorhandene Ionenart zu messen gestatten. Das Verh. bei Stromdurchgang bestätigt dies: Nur diejenigen Ionen, die potentialbestimmend wirken, können aus der Lsg. ins Glas einwandern. — Die Unterss. werden nun auf *Dielektrika* ausgedehnt, in denen die Zahl der Ladungsträger verschwindend klein ist. Unterss. an dünnen Schichten von Quarzglas zeigen, daß Quarzglas in saurer Lsg. das Verh. einer H-Elektrode, in NaOH- oder NaCl-Lsg. das Verh. einer Na-Elektrode u. vor allem in Ag-Lsg. das Verh. einer Ag-Elektrode aufweist. Ferner wurde das Phasengrenzpotential von dünnen Paraffinschichten (Parowax) gemessen. Auch in diesem Fall wurde die Ausldg. einer H-, Na-, K-, Ag- u. auch einer Ca-Elektrode in Lsgg. der betreffenden Ionenart festgestellt. — Nimmt man an, daß die „Zahl“ ( $a$ ) der für die Kationen in der festen Phase verfügbaren Plätze fest ist, daß nur die Kationen das Potential beeinflussen u. in der festen Phase wandern, dann folgt aus thermodynam. Überlegungen für das Potential an der Phasengrenze:  $E = RT \lg [K_1 u_2 a / u_1] / [c_1 + K_1 u_2 c_2 / K_2 u_1]$ . Index <sub>1</sub> bezieht sich auf die ursprünglich in der festen Phase vorhandenen Kationen, Index <sub>2</sub> auf die zugesetzten Kationen.  $u_i$  sind die Beweglichkeiten in der festen Phase,  $K_i$  Konstanten. — Da die Lösungsdrucke nur in Verb. mit einer entsprechenden Beweglichkeit auftreten, kann dies als eine Veränderung entweder des Beweglichkeitsverhältnisses oder Lösungsdruckverhältnisses der Ionen im Dielektrikum gedeutet werden. (Naturwiss. 19. 397. 8/5. 1931. Lafayette [Indiana], Purdue Univ., Physical Lab.) SKALIKS.

**B. Nikolski und K. Jewstropjew**, *Über die Habersche Glaselektrode*. Für Elektroden, die nach der Methode von MAC INNES u. DOLE (vgl. C. 1930. I. 104) aus einem Spezialglas nach HUGHES (vgl. C. 1928. II. 328) hergestellt wurden, wurde eine geradlinige Beziehung zwischen den Werten der H- u. der Glaselektrode erhalten. In basischeren Gebieten tritt eine Abweichung von der Geradlinigkeit sehr scharf auf, sie hängt jedoch stark von der Art der bas. Ionen in der Lsg. ab. Die Reproduzierbarkeit der EK.-Werte der Glaselektrode war vollkommen, selbst nach 3-stündiger Behandlung mit 30%<sub>ig</sub>. NaOH-Lsg. Die Anwesenheit von Alkali- u. Erdalkalitionen zeigte keinen Einfluß auf die Zuverlässigkeit der gefundenen Werte sowohl in gepufferten als auch nicht-gepufferten Lsgg. Es wird ferner die Anwendbarkeit der Glaselektrode in Lsgg., die Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sole u. organ. Substanzen enthalten, sowie in heterogenen Lsgg. besprochen u. auf die Vorzüge gegenüber anderen Elektrodenarten hingewiesen. (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 1. 729—47. 1930.) KLEVER.

**L. Bouchet**, *Die elektromotorischen Kräfte von Säulen aus zwei Flüssigkeiten und ihre Veränderungen bei Verdünnung der Lösungen*. Es werden die EKK. der paarweise in ihre n. Salzlsgg. eingetauchten Metalle Mg, Zn, Cu, Ag bestimmt. In Sulfatlsgg. ergibt sich eine gute Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den aus den elektrolyt. Potentialen der Metalle (vgl. C. 1929. II. 266) u. den Diffusionspotentialen berechneten Werten, während die Resultate in Chlorid-, Acetat- u. besonders Nitratlsgg. weniger gut übereinstimmen. Für das Metallpaar Zn-Cu wird in den korrespondierenden

Sulfatlgg. der Verdünnungseffekt bestimmt. Dabei steigt die EK. deutlich mit der Verdünnung. Bei den Chloriden wachsen die EKK. mit zunehmender Verdünnung bis  $\frac{1}{20}$ -n., um bei noch größerer Verdünnung wieder zu sinken. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 149—51. 20/7. 1931.)

COHN.

**M. de Kay Thompson** und **Albert L. Kayne**, *Wasserstoff- und Sauerstoffüberspannungen an Elektroden aus Eisen-Nickellegierungen*. Die Messungen wurden an 10 polierten Proben verschiedenen Fe- u. Ni-Geh. bei 25° in m-KOH ausgeführt. Die O-Überspannungen für Stromdichten von 0,1—1 Amp./qcm zeigen ein Maximum bei 10—20% Fe u. ein Minimum bei 70—80% Fe. Niedrigere Stromdichten geben flachere Kurven. Die H-Überspannungen verlaufen von 0—50% Fe fast geradlinig. Bei einer Stromdichte von 0,0001 Amp. u. 40—80% Fe ist ein Maximum zu erkennen. Die Überspannungen sind in allen Fällen bedeutend niedriger als die von reinem Fe oder Ni in n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Eine Beziehung zwischen Überspannungen u. Kristallstruktur oder Gleichgewichtsdiagramm ist nicht festzustellen. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 60. 6 Seiten. 1931. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Techn.)

ECKSTEIN.

**O. Essin**, *Über die Anodenschlambildung bei der Kupferelektrolyse*. Bei der anod. Auflösung von reinem Cu in schwefelsaurem CuSO<sub>4</sub> bildet sich feinpulveriges Cu. Unter der Annahme, daß bei der umkehrbaren Elektrolyse der Gleichgewichtslgg. die Cu-Auflösung an der Anode ebenso wie die Entladung von Cu<sup>-</sup>- u. Cu<sup>-</sup>-Ionen an der Kathode proportional den relativen Konz. der Ionen verläuft, wird gezeigt, daß der Strom das Gleichgewicht zwischen Cu<sup>-</sup>- u. Cu<sup>-</sup>-Ionen an der Elektrode zerstört. Die Gleichgewichtsstörung ruft die Rk.  $2\text{Cu}^- \rightarrow \text{Cu}^{\cdot\cdot} + \text{Cu}$  hervor, die den Cu<sup>-</sup>-Überschuß auflöst u. den Anodenschlamm erzeugt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 156. 41—50. Aug. 1931. Sverdlovsk, Elektrochem. Lab. d. Ural. Chem. Techn. Inst. u. Physik-chem. Forsch.-Inst.)

SCHNURMANN.

**Martin Kersten**, *Über die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften des Nickels von den elastischen Spannungen*. Nach einer kurzen Wiederholung der Grundlagen der von BECKER (C. 1930. II. 361) entwickelten Theorie der techn. Magnetisierungskurve wird die Abhängigkeit der *Anfangspermeabilität* von den elast. Spannungen an Ni-Draht untersucht. Die Anfangspermeabilität bei angelegtem Zug in der Feldrichtung läßt sich aus den BECKERSchen Beziehungen quantitativ berechnen. Aus den bei verschiedenen Reckgraden nach Entspannung vom Zug gemessenen Anfangspermeabilitäten werden die erzeugten „mittleren“ Eigenspannungen in Abhängigkeit vom Reckgrad abgeschätzt. Innerhalb eines größeren Reckspannungsbereichs oberhalb der Streckgrenze betragen die Eigenspannungen ungefähr  $\frac{1}{4}$  des bei der Reckung maximal erreichten Zuges. Die höchsten durch Kaltreckung erzeugten mittleren Eigenspannungen liegen — kurz vor dem Reiß — etwa bei 10 kg/qmm. Elastizitäts- u. Streckgrenze sind magnet. deutlich ausgezeichnet. Auf Grund der Annahme, daß bei Abkühlung nach dem Glühen durch die Magnetostriktion Dehnungen der einzelnen Kristallite eintreten, wird eine für viele polykristalline Ferromagnetika gültige Abschätzungsformel für die maximal erreichbare Anfangspermeabilität abgeleitet u. an einigen Materialien befriedigend bestätigt. — Ferner werden die *Magnetisierungskurven* von Ni-Draht bei angelegtem äußeren Zug u. nach der Entspannung bei verschiedenem Reckgrad u. die Kurven bei elast. u. bei plast. Biegung theoret. u. experimentell untersucht. (Ztschr. Physik 71. 553—92. 19/9. 1931. Berlin-Siemensstadt, SIEMENS & HALSKE A.-G., Wernerwerk.)

SKALIKS.

**H. H. Potter**, *Über die Änderung des Widerstandes von Nickel in einem Magnetfeld*. (Vgl. C. 1931. II. 540.) Ausgehend von Vers. von GERLACH u. SCHNEIDERHAHN (C. 1930. II. 3251) über die Beeinflussung des Widerstandes von Ni durch Temp. u. durch ein longitudinales Magnetfeld, wird vom Vf. die Widerstandsänderung eines Ni-Drahtes zwischen —183° u. 460° in transversalem u. longitudinalem Magnetfeld bis zu Feldstärken von 7000 Gauß gemessen. Vf. wollte auch feststellen, ob die von GERLACH u. SCHNEIDERHAHN in der Nähe des CURIE-Punktes beobachtete Linearbeziehung zwischen Widerstand u. äußerem Feld tatsächlich besteht. Der Ni-Draht, dessen Widerstand gemessen wird, befindet sich im Vakuum u. wird von einem kleinen elektr. Ofen umgeben. Die experimentelle Anordnung für das transversale u. das longitudinale Feld wird beschrieben. Die Beeinflussung des Widerstandes ist unter 300° bei transversalem u. longitudinalem Feld völlig verschieden, über dieser Temp., also in der Nähe des CURIE-Punktes, ist die Widerstandsänderung unabhängig von der Richtung des Feldes; sie ist dann der Magnetisierungsenergie bzw. dem Quadrat der Feldstärke proportional, ihr Verlauf ist ganz ähnlich dem der magnetocalor. Energie. Bei Temp. unter 300°

haben die Effekte in longitudinalem u. transversalem Feld verschiedene Vorzeichen. Es dürften sich hier zwei Erscheinungen überlagern: die Widerstandsänderung durch das transversale Magnetfeld, die in allen nichtferromagnet. Leitern auftritt, u. ein Effekt, der in direktem Zusammenhang mit dem ferromagnet. Charakter des Ni steht. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 132. 560—69. Aug. 1931. Bristol, Univ.) JUZA.

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

**J. K. Ssyркин**, *Zur Elektrostatik der Kolloide*. Vortrag. Mathemat.-theoret. Betrachtungen, die sich einer kurzen Wiedergabe entziehen, über die Elektrostatik der Koll. Es werden Beziehungen aufgestellt, die es erlauben, eine qualitative Berechnung der elektrostat. Kräfte durchzuführen. (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 1. 452—67. 1930.) KLEVER.

**L. B. Olmstead**, *Dispersion von Böden durch hochfrequente Schallwellen*. Abbildung u. Beschreibung einer Apparatur zur Erzeugung hochfrequenter Schallwellen (Frequenz 300—348 000) mittels piezoelekt. Quarzkrystalle. Die Quarzkrystalle befinden sich in einem Ölbad, in welches ein Erlenmeyerkolben taucht, der 10—30 g Boden mit 50 bis 125 ccm W. enthält. Die hochfrequenten Wellen führen unter Temperaturanstieg in 1—2 Minuten zur Bldg. einer vollständigen Suspension. (Journ. agricult. Res. 42. 841—52. 15/6. 1931.) W. SCHULTZE.

**S. A. Wosnessenski**, *Über kolloidale Lösungen von Schwefel und Schwefelstickstoff*. Die Rk. von Stickstoffchlorid mit einem Alkali in nichtwss. Medium vollzieht sich mit der Zeit unter Farbwechsel von Rot nach Blau u. Gelb. Der Übergang zum stabilen milchigweißen Sol bei der Verd. mit W. vollzieht sich von der roten Lsg. schneller als von der blauen. Das erhaltene Sol ist hydrophil, obgleich es kein H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> enthält u. in alkal. Medium erhalten wurde. (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 1. 510. 1930.) KLEVER.

**Alfons Krause und W. Buczkowski**, *Über Silberferrite*. II. Mitt. *Die Struktur des durch Heißhydrolyse von FeCl<sub>3</sub>-Lösung erhaltenen gelben Hydroxyds*. (I. vgl. C. 1931. II. 978.) Bei der Heißhydrolyse von FeCl<sub>3</sub>-Lsgg. im Autoklaven bildet sich zwischen 120 bis 160° ein gelbes Hydroxyd, welches als *eisenige Säure* angesehen werden kann, da der H durch Ag austauschbar ist. Bei 160° wurde neben dem gelben Körper ein schwarzviolett kristallisiertes α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten. Das kristallisierte α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist nicht peptisierbar, dagegen peptisiert sich das gelbe Hydroxyd in W. u. verd. Säuren ausgezeichnet u. läßt sich auf diese Weise vom Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leicht trennen. Infolge ihres amphoterer Charakters (isoelekt. Punkt, p<sub>H</sub> = 5,2) ist die eisenige Säure in der nach der Hydrolyse verbleibenden, stark sauren FeCl<sub>3</sub>-Lsg. positiv geladen, so daß die Entstehung eines bas. Chlorids möglich ist. Die Struktur des gelben Hydroxyds kann durch eine Micellarformel am einfachsten zum Ausdruck gebracht werden, wodurch man auch der feinen Zerteilung dieses Körpers gerecht wird. Ein Teil des Cl ist komplex gebunden u. daher zum Micellion gehörig. In kolloidchem. Hinsicht stimmt die durch Heißhydrolyse erhaltene Säure mit der früher erhaltenen (vgl. C. 1928. II. 1867) überein. Die Unters. der magnet. Eigg. des gelben Hydroxyds ergab, daß dasselbe nach 1—3-std. Erhitzen keine ferromagnet. Eigg. zeigte. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 200. 144—52. 12/9. 1931. Bonn, Univ., Inst. f. anorgan. Chem.) KLEVER.

**Wolfgang Pauli und Robert Weiss**, *Über Beziehungen zwischen kolloiden und konstitutiven Änderungen einiger Proteine*. I. Vff. verwenden zu ihren Unters. über Beziehungen zwischen kolloiden u. konstitutiven Änderungen einiger Proteine zunächst *Serumalbumin*, *Ovalbumin* u. *Pseudoglobulin*. Sie teilen die Zustandsänderungen der Proteine nach ihrer Reversibilität ein. Im Fall des reversiblen Eingriffs wird dabei unterschieden zwischen einer „*homodromen*“ Reversibilität, wobei die Wiedertzerteilung durch Beseitigung der die Aggregation erzeugenden Umstände erfolgt, u. zwischen „*heterodromer*“ Reversibilität, die durch anscheinend wenig eingreifende Rkk. (z. B. Zusatz von schwachen Säuren oder gewisser Salze) bewirkt wird. Anderenfalls liegt eine irreversible Veränderung („*Denaturierung*“) vor. Da aber der gleiche Eingriff bei dem einen Protein eine reversible, bei einem anderen eine irreversible Wandlung hervorrufen kann, erscheint diese in hohem Maß konstitutiv bedingt. Nun gibt es gewisse elektrochem.-konstitutive Änderungen, die bei wasserlöslichen Proteinen zweifellos deren Beziehungen zum wss. Medium im Sinne einer Abnahme des hydrophilen u. Zunahme des hydrophoben Verh. verschieben. Vff. meinten nun, daß abhängig von der Intensität der Einw. u. der Konst. des Proteins dann weitere mehr oder weniger sekundäre konstitutive Veränderungen hinzutreten könnten, die erst die Grundlage

der irreversiblen Verwandlung bilden würden. Zur Prüfung dieser Möglichkeit bedienten sie sich zur Änderung im Zerteilungszustand von nativen u. denaturierten Proteinen der hydrotropen Wrkg. gewisser Salze, die von NEUBERG (Ztschr. physiol. Chem. 76 [1916]. 107) entdeckt wurde, u. zur Feststellung begleitender reversibler oder irreversibler Umlagerungen der opt. Drehung. — Vff. untersuchen zunächst an gereinigten u. durch den Zusatz hydrotrop. Substanzen klar zerteilten Proteinlsgg. die die Zustandsänderungen begleitenden Änderungen der opt. Aktivität durch *Na-Salicylat*, *Harnstoff*, *Formamid*, *Benzoat*, *Rhodanid*, *Pyrophosphat* u.  $MgCl_2$ . — Weiterhin wurden untersucht die durch vollständige *Hitzekoagulation* der Proteinlsgg. erzeugten Flocken u. deren Filtrate, das Verh. der Proteine bei ihrer *A.-Flockung*, weiterhin das opt. Verh. von Alkalieweiß bei *Flockung* mittels *Cu-* u. *Al-Sulfat* u. schließlich die *Säureflockung* (mit *Trichloressigsäure* u. *Schwefelsäure*). Sämtliche klaren Lsgg. von Flockungen in hydrotropen Stoffen wurden auf den Eintritt zeitlicher Änderungen ihrer *Stabilität* durch 2–3 Monate langes Aufbewahren untersucht, wobei zum Vergleich das Verh. der nativen mit hydrotropen Substanzen versetzten Proteine beobachtet wurde. Endlich untersuchen Vff. die *Rückbildungsfähigkeit* der Zustandsänderungen. — Es wird versucht, die elektrochem.-konstitutiven Zusammenhänge der Beobachtungen darzustellen. Vff. stellen dabei als allgemeines Ergebnis hin, daß bei der Verwendung von opt.-inakt. Hydrotropen hinsichtlich der Zerteilbarkeit u. Reversibilität der koagulierten Proteine, wie auch nach den beobachteten spezif. Drehungen unzweifelhaft konstitutive Einflüsse hervortreten, die abhängig sind: 1. von dem betreffenden Protein, 2. von der hydrotropen Substanz, 3. von dem koagulierenden Eingriff. — Die klare Zerteilung der Flockungen beweist, daß die Einw. der konz. Hydrotropen mit einer Desaggregation verbunden ist. Überführungsverss. der Vff. zeigten, daß dieser Vorgang nicht mit einer einseitigen Aufladung der Proteinteilchen verbunden ist. Nun lassen schon die nativen, reinen Proteine, die man mit den Hydrotropen versetzt, bei gewöhnlicher Temp. je nach der Änderung ihres  $[\alpha]$  eine gewisse Gruppierung erkennen. Nach dieser u. anderen Erfahrungen der Literatur hat man mit einer Desaggregation nativer Proteine durch Hydrotrope zu rechnen. Würde diese Desaggregation mit konstitutiven Änderungen zusammenhängen, so könnte sie allein schon die Grundlage verschiedener beobachteter Drehungssteigerungen bilden. Unter Umständen muß aber diese konstitutive Änderung tiefer greifen als eine Desaggregation, was besonders der starke Effekt, den Harnstoff u. Formamid auf die opt. Aktivität ausüben, beweist. Die konstitutiven Verschiedenheiten bei den verschiedenen Koagulationsarten der Proteine treten an den Eigg. ihrer klaren Zerteilungen deutlich zutage. Bei der Anwendung von Salicylat zur Dispergierung ist eine bei jedem Protein wiederkehrende Gruppierung deutlich erkennbar, wobei sich eine Abhängigkeit davon ergibt, ob das Protein irreversibel oder reversibel geflockt ist. Soweit Verss. vorliegen, scheinen die Unterschiede bei Verwendung von Harnstoff bei den Koagulaten in gleicher Richtung zu liegen. Außer auf die großen Differenzen zwischen Salicylat u. Harnstoff weisen Vff. noch auf andere Beispiele unter den Salzen für die spezif. Verschiedenheit in der Wirksamkeit der einzelnen hydrotropen Substanzen hin. Daß seitens der hydrotropen Stoffe konstitutive Einflüsse auf das Protein erfolgen, zeigen die Beobachtungen am Ovalbumin, bei dem durch Salze, die sich bisher als Fällungen hindernd oder lösend erwiesen hatten, Flockungs- u. Denaturierungserscheinungen auftraten. Vff. meinen, daß ihre Erfahrungen am besten dadurch erklärt werden können, daß zwischen den Hydrotropen u. den Proteinen *Anlagerungsverbb.* gebildet werden, deren Konst. u. Eigg. mit dem einzelnen Protein, dem verwendeten hydrotropen Stoff u. mit den Zustandsänderungen des Proteins variieren. Vff. weisen darauf hin, daß es sich bei der Zerteilung des Proteins nur um eine geänderte Hydratation dieser Doppelverb. handeln könnte. Die Anschauung der Vff., daß die Denaturierung eines Proteins mit sekundären, wechselnden Änderungen zusammenhängen dürfte, stützen sie durch Beobachtungen über die HOPKINSsche *Nitroprussidnatriumrk.* bei verschiedenen vollständigen Denaturierungen. Diese fand sich im Fall der Flockung des nativen Ovalbumins positiv bei Harnstoff, Kaliumrhodanid, negativ bei Benzoat u. Salicylat, ferner positiv bei Hitzeflockung des Ovalbumins, sowie bei seiner Hitzebehandlung in Anwesenheit von Rhodanid u.  $MgCl_2$ , negativ bei Verwendung von Salicylat, Benzoat u. Harnstoff; weiter positiv bei seiner A.- u.  $H_2SO_4$ -Flockung, negativ bei Lösen derselben in Salicylat u. Harnstoff u. folgendem Eintrocknen im Vakuum; schließlich negativ bei Schwermetallsalzflockungen. Aus diesen Verss. scheint Vff. hervorzugehen, daß die HOPKINS-Rk. kein allgemeines

Kriterium für die Eiweißdenaturierung in dem üblichen auch von HOPKINS angenommenen Sinne bilden dürfte. Danach ist negativer Ausfall der Rk. kein Beweis gegen die Denaturierung. — Die bisherigen Erfahrungen scheinen Vff. nicht im Widerspruch mit der Annahme zu stehen, daß jene konstitutiven Änderungen, die im allgemeinen als Abnahme des hydrophilen u. Auftretens eines hydrophoben Charakters eines Proteins zum Ausdruck kommen, zunächst zu trennen sind von etwa anschließenden, tiefergreifenden konstitutiven Wandlungen, die den Vorgang irreversibel machen u. eine endgültige Denaturierung herbeiführen. Hervorgehoben sei noch, daß, so verschieden sich der Mechanismus bei den Schwermetall- u. Säurefällungen von dem der A.-Flockung erweist, trotzdem all diesen Einww. eine einleitende Aufhebung der zweiten. Struktur der Proteine gemeinsam ist. (Biochem. Ztschr. **233**. 381—443. 22/4. 1931. Wien, Inst. f. med. Kolloidchemie d. Univ.)

**F. Hércik**, *Monomolekulare Schichten bei Eiweißkörpern*. Vf. behandelt krit. Arbeiten, die sich mit den Oberflächeneigg. von Eiweißstoffen beschäftigen. Eingehend werden die monomolekularen Schichten beim Serum, Ovalbumin, Serumalbumin u. Myoprotein, deren Eigg. durch die Methode der Oberflächenspannungsm minima von DU NOÛY bestimmt sind, behandelt. Ein Zusammenhang mit den Verss., die mit der gewöhnlichen Methode von LANGMUIR u. ADAM durchgeführt waren, ist nicht feststellbar, was wahrscheinlich darauf beruht, daß es sich in den letzteren Fällen um denaturierte Eiweißschichten handelt. (Kolloid-Ztschr. **56**. 1—7. Juli 1931. Paris, Inst. Pasteur, Biophysikal. Abt.)

**H. Lachs** und **J. Biczky**, *Über das elektrokinetische Potential*. (Roczniki Chemji **11**. 362—75. 1931. — C. **1930**. II. 1351.)

**R. K. Schofield** und **G. W. Scott Blair**, *Der Einfluß der Nähe einer festen Wand auf die Konsistenz viscoser und plastischer Materialien*. III. (II. vgl. C. **1930**. II. 2358.) Die in II. angegebene Methode zur Berechnung der Strömungsgleichungen ist nicht einwandfrei; es wird nun eine vollständige Berechnung durchgeführt. Eine feste Wand kann die Konsistenz des plast. Materials auf größere Entfernung beeinflussen als bisher angenommen. Die vorhandenen Daten sind nicht genügend gesichert, um die Dicke der veränderten Schicht abzuschätzen. Selbst wenn ihre Dicke 20% des Röhrenradius beträgt, gibt die in I. (C. **1930**. I. 2067) vorgeschlagene Konstruktion zur Best. der Beweglichkeit des Materials eine gute Annäherung an den wahren Wert. (Journ. physical Chem. **35**. 1212—15. Mai 1931. Harpenden, Rothamsted Exper. Stat. Soil Physics Dept.)

**Arthur F. Benton** und **T. A. White**, *Diskontinuitäten in den Adsorptionsisothermen*. (Vgl. C. **1931**. II. 1835.) Es wurde die Adsorption von H<sub>2</sub> an Ni, Cu u. Fe u. die von N<sub>2</sub> an Cu u. Fe bei —195 bis 0° u. bis Atmosphärendruck untersucht. Als Adsorbentien dienten die aus den entsprechenden Oxyden durch Red. hergestellten Metalle, ihre Menge betrug 23—70 g. Die adsorbierte H<sub>2</sub>-Menge gegen den Druck aufgetragen, ergibt bei tiefen Temp. in den meisten Fällen stufenförmige Isothermen, die in einem Druckbereich von einigen cm Hg der Druckachse parallel verlaufen, dann plötzlich ansteigen, wieder wagrecht liegen usw. Der jeweilige Anstieg, der für ein Metall annähernd konstant ist, beträgt 0,23—0,52 cem (Gesamtadsorption bei Atmosphärendruck 4—5 cem). Wird aus Metall zunächst CO u. dann erst H<sub>2</sub> adsorbiert, so zeigen sich wieder Diskontinuitäten, die adsorbierte Gasmenge ist aber im allgemeinen kleiner geworden. Ebenso bleiben die Diskontinuitäten nach Sintern des Metalls (Cu) bestehen. Die nach der CLAUDIUS-CLAPEYRONschen Gleichung berechnete Adsorptionswärme von H<sub>2</sub> beträgt bei —195 bis —183° rund 1600 cal an Fe u. 400—800 cal an Cu. Bei der Adsorption von N<sub>2</sub> zeigen sich die Diskontinuitäten weniger ausgeprägt. Deutung: Die Diskontinuitäten treten nur bei der physikal. Adsorption, also bei tiefen Temp. auf. Die gefundenen Stufen kommen dadurch zustande, daß von den Kanten der adsorbierenden Krystallflächen ausgehend die Gasmoll. in konzent. Reihen adsorbiert werden. Unter der Annahme einer gleichmäßigen Größe der Metallkrystallite kann man ihre Kantenlänge aus den Stufen der Isotherme zu 0,27  $\mu$  (Fe) berechnen. Der Mechanismus dieser diskontinuierlichen Adsorption ist der, daß die isoliert auf einer Krystallfläche adsorbierten Moll. leichter verdampfen als die an den Kanten festgehaltenen. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 3301—14. Sept. 1931.)

**Edward Bradford Maxted**, *Untersuchungen über Gasadsorption*. I. Teil. *Der Einfluß von Schwefelwasserstoff auf die Adsorption von Wasserstoff an Platin*. Es wurde die Adsorption von H<sub>2</sub> an reinem u. an mit H<sub>2</sub>S behandeltem Pt bei 25° gemessen. Als Adsorbens diente ein aus Platinoxid durch Red. hergestelltes Pt-Schwarz, das bei 100°

(um Sintern zu verhindern) getrocknet u. entgast wurde. Mit steigendem  $H_2S$ -Zusatz nimmt die Adsorptionsgeschwindigkeit stark ab, die adsorbierte  $H_2$ -Menge bleibt jedoch konstant. Z. B. adsorbiert 6,72 g Pt in 10 Min. 4,7 ccm  $H_2$ , dieselbe Pt-Menge nach 2,94 bzw. 4,27 ccm  $H_2S$ -Zusatz in derselben Zeit nur 0,9 bzw. 0,2 ccm  $H_2$ . Die Gesamtadsorption beträgt bei reinem u. vergiftetem Pt 4—5 ccm  $H_2$ , dabei erfolgt die Gleichgewichtseinstellung in 10 Min. (reines Pt) bis 9 Tagen (7,22 ccm  $H_2S$ -Zusatz).  $H_2S$  selbst hemmt die Adsorption stärker, als die äquivalente S-Menge, die nach Zers. des  $H_2S$  am Pt zurückbleibt. Die Wrkg. des  $H_2S$  scheint darauf zu deuten, daß der Adsorptionsprozeß durch Anwesenheit unbesetzter hochakt. Stellen katalysiert wird. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2203—07. Aug. Bristol, Univ., Dep. of Phys. Chem.)

FARKAS.

**S. H. Bastow**, *Die Adsorption von Stickstoff durch atomar kondensiertes Platin*. Es wurde die Adsorption von  $N_2$  an atomar verteiltem Platin untersucht, indem in einem mit fl. Luft gekühlten Kolben bei Ggw. von  $N_2$  ein 0,075 mm starker Pt-Draht bei 1600—1700° verdampft u. der dabei auftretende Druckabfall gemessen wurde. Das Verhältnis Pt :  $N_2$  (adsorbiert) beträgt 0,5—2,0, dabei wurde die Zahl der adsorbierenden Pt-Atome aus dem Gewichtsverlust des Drahtes oder aus der Verdampfungsgeschwindigkeit berechnet. Bei Erwärmen des Kolbens 1 Min. bzw. 1 Stde. auf Zimmertemp. wurde bei erneutem Abkühlen nur  $\frac{2}{3}$  bzw.  $\frac{1}{5}$  der ursprünglich adsorbierten  $N_2$ -Menge wieder aufgenommen. Bei Einw. von W. auf den adsorbierenden  $N_2$  entsteht  $NH_3$ , welches mit NESSLERS Reagens colorimetr. bestimmt wurde. Das Verhältnis  $NH_3$  (gebildet) :  $N_2$  (adsorbiert) beträgt 0,34—0,83. Auch  $H_2$  wird am verdampften Pt adsorbiert, ebenso durch adsorbierten  $N_2$  unter  $NH_3$ -Bldg. aufgenommen. Deutung: Nur sehr fein verteiltes Pt adsorbiert  $N_2$ , bei Temp.-Erhöhung tritt Sinterung u. Gasabgabe ein. Bei der  $NH_3$ -Bldg. wirkt Pt weniger als Katalysator, sondern als Energiequelle. Die Energie entsteht durch Sinterung u. dient zur Deckung der Aktivierungswärme (bei  $N_2 + H_2$  adsorbiert) oder der Wärmetönung der endothermen Rk. ( $N_2 + W$ ). (Journ. chem. Soc., London 1931. 1950—59. Aug. Cambridge, Lab. of Physic. Chem.)

FARKAS.

**D. Balarew**, *Über die innere Adsorption in Krystalsalzen*. III. (II. vgl. C. 1931. II. 1265.) Bericht über die experimentellen Ergebnisse (unter Mitarbeit von A. KOLUSCHWA, R. TOTewa u. B. SREBROW), die für die Mosaikstruktur der Realkristalle u. die Theorie der inneren Adsorption sprechen, u. Deutung der Ergebnisse anderer Autoren, die diesen Standpunkt bestätigen. Es besteht eine gewisse Analogie zwischen den Einschlüssen von Sulfaten in  $BaSO_4$ , von  $KMnO_4$  in  $BaSO_4$ , von  $NaNO_3$  im  $CaCO_3$ , von  $ZnS$  in  $CuS$ , von  $FeCl_3$  in  $NH_4Cl$ , von Elektrolyten in Al- u. Fe-Oxydhydratgelen u. von W. in reinen Salzkristallen, insofern als alle diese Systeme W. enthalten, welches sich mit dem W.-Dampf in einem Gleichgewicht befindet, ähnlich wie das W. der Zeolithe u. hydrophilen Kolloide. Diese Analogie unterstützt die Auffassung, daß diese Systeme denselben Bau besitzen. Bei Einschlüssen der Alkalimetalle in  $BaSO_4$  gilt die HOFMEISTERSche Ionenreihe. Die im  $NH_4Cl$  u.  $BaSO_4$  adsorbierten Schichten fremder Elektrolyte besitzen nicht immer die Zus. einer definierten chem. Verb., u. es wird angenommen, daß auch im Innern von reinen Salzen das Kation u. das Anion nicht in einem streng stöchiometr. Verhältnis eingeschlossen sind, so daß eine Ionenart gewöhnlich im Überschuß vorhanden ist. (Kolloidchem. Beih. 33. 279—315. 1/9. 1931. Sofia, Inst. für anorgan. Chemie d. Univ.)

GURIAN.

**K. S. G. Doss**, *Notiz über die Berechnung der wahren Adsorption*. Zur Berechnung der wahren Adsorption in Lsgg. (vgl. D. C. JONES u. L. OUTBRIDGE, C. 1931. I. 583) wird ein graph. Verf. angegeben. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2027—28. Aug. Bangalore, Central Coll.)

FARKAS.

**M. E. Lipetz und M. M. Rimskaja**, *Adsorptions- und Benetzungswärmen von hydrophoben und hydrophilen Pulvern*. Zur physikalischen Chemie der Benetzungserscheinungen. V. (Vgl. REHBINDER, C. 1931. II. 2131.) Es werden die Benetzungswärmen von drei Pulvern (reine hydrophobe Kohle, böhm. Graphit u.  $SiO_2$  aus Silicagel) bei der Benetzung mit W. u. Bzl. sowie von Kohle mit Ölsäure u. Amylalkohol bestimmt. Aus den erhaltenen Werten konnte die „therm. Charakteristik der Benetzung“ ermittelt werden. Es wurden ferner die differentialen Adsorptionswärmen der Ölsäure u. des Amylalkohols an Kohle u. Graphit bestimmt u. gefunden, daß die Adsorptionswärme für ein gegebenes Pulver in dem Lösungsm. am größten ist, welches die geringste Benetzungswärme aufweist. Die ermittelten Kurven für die differentialen Adsorptionswärmen lassen sich durch eine thermodynam. Gleichung unter Anwendung der Ad-

sorptionsisotherme von LANGMUIR darstellen. (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fizitscheskoi Chimii] 1. 703—19. 1930. Moskau, Inst. f. Nichteisenmetalle, Kolloidphysikal. Labor.)

KLEVER.

## B. Anorganische Chemie.

**G. Spacu und V. Armeanu**, *Über eine neue Ammineklasse. Beitrag zur Kenntnis der doppelten Selenocyanamine*. IV. Mitt. (III. vgl. C. 1931. I. 1425.) Vff. stellten durch Zusammenfügen von Lsgg. der K-Salze der entsprechenden Metallselenocyanensäuren u. der entsprechenden Äthylendiaminsalze die folgenden komplexen Verbb. dar:

1.  $[\text{Hg}(\text{SeCN})_4][\text{Hg en}_2]$ ; 2.  $[\text{Ag}(\text{SeCN})_2][\text{Ag en}]$ ; 3.  $[\text{Cd}(\text{SeCN})_4][\text{Cu en}_2]$ ;
  4.  $[\text{Cd}(\text{SeCN})_4][\text{Ni en}_2]$ ; 5.  $[\text{Cd}(\text{SeCN})_4][\text{Cd en}_2]$ ; 6.  $[\text{Cd}(\text{SeCN})_4]_3[\text{Co en}_2]$ ;
  7.  $[\text{Cd}(\text{SeCN})_4][\text{Hg en}_3]$ ; 8.  $[\text{Mn}(\text{SeCN})_6][\text{Ni en}_3]_2$ ; 9.  $[\text{Mn}(\text{SeCN})_8][\text{Cu en}_2]_3$ .
3. unterscheidet sich von dem ihm isomeren  $[\text{Hg}(\text{SeCN})_4][\text{Cd en}_3]$  (vgl. C. 1931. I. 1425) durch seine größere Löslichkeit. (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 6. 64—78. Aug. 1931. Klausenburg, Univ.)

ELSTNER.

**G. Spacu und C. Gh. Macarovici**, *Über eine neue Ammineklasse. Einfache Selenocyanamine*. V. Mitt. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die Arbeit bringt Darst., Farbe u. das Verh. gegen Lösungsm. der folgenden Verbb.:

- |  |  |  |
|--|--|--|
| 1. $[\text{en}_2 \text{CoCl}_2]_{(2)}(\text{SeCN})$        | 12. $[\text{NiBzd}_3](\text{SeCN})_2$  | 21. $[\text{Co}^{\text{Tlid}}_{\text{Py}_4}](\text{SeCN})_2$           |
| 2. $[\text{Co en}_2 \text{CO}_3](\text{SeCN})$             | 13. $[\text{CdBzd}](\text{SeCN})_2$  | 22. $[\text{Ni}^{\text{Tlid}}_{\text{Py}_4}](\text{SeCN})_2$           |
| 3. $[\text{Cr en}_3](\text{SeCN})_3$                       | 14. $[\text{MnBzd}_3](\text{SeCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$                                   | 23. $[\text{Ni}^{\text{Tlid}}_{\text{Py}_5}](\text{SeCN})_2$           |
| 4. $[\text{Cu en}_2](\text{SeCN})_2$                       | 15. $[\text{Zn}^{\text{Bzd}_3}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SeCN})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ | 24. $[\text{CdTlid}](\text{SeCN})_2$                                   |
| 5. $[\text{Cu en}_3]_{\text{SeCNK}}(\text{SeCN})_2$        | 16. $[\text{MgBzd}_3](\text{SeCN})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$                                 | 25. $[\text{ZnTlid}_2](\text{SeCN})_2$                                 |
| 6. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{\text{Cl}_2}(\text{SeCN})$ | 17. $[\text{Cd}^{\text{Tlid}}_{\text{H}_2\text{O}}](\text{SeCN})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$   | 26. $[\text{Mn}^{\text{Tlid}_2}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{SeCN})_2$ |
| 7. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SeCN})_2$             | 18. $[\text{CoTlid}](\text{SeCN})_2$   | 27. $\text{Pb}(\text{SeCN})(\text{OH})$                                |
| 8. $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{SeCN})_2$             | 19. $[\text{Ni}^{\text{Tlid}}_{\text{H}_2\text{O}}](\text{SeCN})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$   |  |
| 9. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4](\text{SeCN})_2$             | 20. $[\text{Ni}^{\text{Tlid}}_{\text{H}_2\text{O}}](\text{SeCN})_2$                              |  |
| 10. $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2](\text{SeCN})_2$            |  |  |
| 11. $[\text{CoBzd}_3](\text{SeCN})_2$                      |  |  |

Die komplexen Verbb. wurden erhalten, indem die entsprechende Äthylendiaminsalzlsg. mit SeCNK-Lsg. u. indem alkoh. Lsgg. der entsprechenden Selenocyanate mit gasförmigem  $\text{NH}_3$  oder alkoh. Lsgg. von Benzidin u. Toluidin behandelt wurden. 1., das sich von der trans-Form (vgl. C. 1930. II. 708) durch seine intensive violette Farbe unterscheidet, entstand beim Behandeln des nach JÖRGENSEN (Journ. prakt. Chem. [2]

41 [1890]. 448) dargestellten  $[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2]_{(2)}\text{Cl}$  mit SeCNK. Es wurde vergebens versucht, die SeCN-Gruppe auch in den Komplex einzuführen, ebenso gelang dies auch nicht bei  $[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2]_{(6)}\text{Cl}$  u.  $[\text{Co en}_2 \text{Br}_2]_{(6)}\text{Br}$ . Beim Behandeln dieser beiden Salze mit überschüssigem KSeCN fand Zers. unter Ausscheidung von metall. Se statt. 6. entstand beim Versetzen einer Lsg. von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  mit festem SeCNK. Verss., bei denen von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{NO}_3$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  u.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_3)_2$  ausgegangen wurde, führten nicht zur Darst. entsprechender Salze. 9. u. 10. wurden aus 7. u. 8. erhalten, wenn man diese im Dunkeln der Luft aussetzte. 14. entstand, wenn mit 96%<sub>ig.</sub> alkoh. Lsgg. gearbeitet wurde; die Verwendung von absol. A. führte vermutlich zu dem gelben Anhydrid  $[\text{MnBzd}_3](\text{SeCN})_2$ , es zers. sich aber so schnell unter Abscheidung von Se, daß es nicht analysiert werden konnte. 17. verliert 5 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  leicht, das letzte  $\text{H}_2\text{O}$  schwerer u. geht dabei, während die Farbe von Rosa zu Ockergelb wechselt, in 18. über. 19. gibt das letzte Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  nur sehr schwer ab. 21. u. 22. wurden beim Behandeln von 17. oder 18. u. 19. oder 20. mit Pyridin, das mit Petroläther verdünnt war, erhalten. Wenn 19. bei  $-15^\circ$  mit Pyridin + Petroläther versetzt wurde, konnte 23. dargestellt werden. Es bildet veilchenblaue Krystalle, die aber beim Trocknen hellblau werden u. bei gewöhnlicher Temp. nicht beständig sind. Vff. schließen aus der Existenz von 23., daß das Toluidin nur durch eine Nebenvalenz an das Zentralatom gebunden ist. 27. entsteht, wenn man  $(\text{SeCN})_2\text{Pb}$  mit Pyridin behandelt. Vff. versuchten vergebens, Co- u. Ni-Selenocyanate mit Thioharnstoff herzustellen. — Die Unters. zeigte, daß der  $\text{SeCN}^+$ -Rest weniger als der  $\text{SCN}^-$ -Rest zur Bldg. komplexer



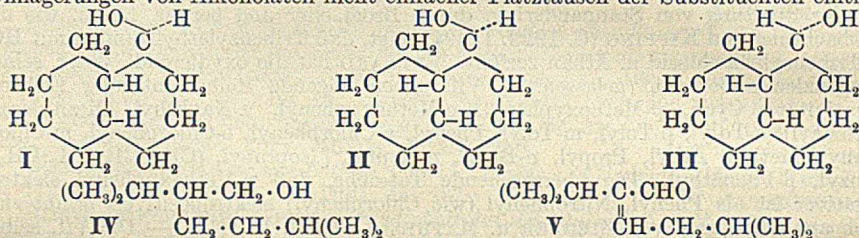


warum Butyljodid mit KOH in Butylen u. nicht in das viel weniger gespannte Cyclobutan übergeht. — Es werden die Regeln von MARKOWNIKOFF besprochen. — Gegen die Theorie der alternierenden latenten Polaritäten (LAPWORTH; vgl. auch CUY, Journ. Amer. chem. Soc. **42** [1920]. 503) haben schon LUCAS u. JAMESON (C. **1925**. I. 1173) gewichtige Einwände erhoben; Vff. weisen noch darauf hin, daß mitunter eine sichere Zuordnung des Sinns der Polarität sehr schwierig ist u. daß das Alternieren gewisser Eigg. in homologen Reihen die fragliche Theorie nicht stützen kann, weil es ausschließlich auf den festen Zustand beschränkt ist, also keine molekulare Eig. darstellt. — Vff. besprechen sodann die LEWIS-LUCASSche Theorie der Doppelbindung (LUCAS u. JAMESON, l. c.) sowie die von CAROTHERS (C. **1925**. I. 36), die beide von der LEWISschen Auffassung ausgehen, daß das stat. Modell des Äthylens durch das Schema I gegeben ist, das nach LEWIS im Gleichgewicht steht mit II, während CAROTHERS die asym. Formen eines unsymm. Äthylens III u. IV im Gleichgewicht mit der inakt. Form V annimmt, wobei III u. IV nur kurzlebig u. in geringer Konz. vorhanden sind. Die Theorie der Vff. unterscheidet sich (vgl. unten) von der CAROTHERSchen dadurch, daß sie die Existenz inakt. Formen leugnet, von der LEWIS-LUCASSchen dadurch, daß sie die relativen Elektronegativitäten nicht aus den Dissoziationskonstanten entsprechender Säuren bestimmt (vgl. die 1. Mitt.) u. daß sie nicht annimmt, daß Eintritt eines elektronegativeren Substituenten in ein Methyl die ganze Gruppe elektropositiver macht; sie wird dadurch vielmehr elektropositiver. Nach LEWIS u. LUCAS müßte Benzyl elektronegativer sein als Methyl, das umgekehrte ist der Fall. So ist auch die von BULLARD (C. **1930**. I. 205) aufgestellte Elektronegativitätsreihe, die auf der Spaltung von Stannanderivv. durch Brom oder Jod beruht, falsch, wie die Beobachtung von KIPPING (C. **1929**. I. 494) zeigt, daß Tribenzyläthylstannan mit HCl in Tribenzylzinnchlorid u. Äthan zerfällt. BULLARD hat die oxydierende Wrkg. seiner Reagenzien außer acht gelassen. — Vff. geben folgende Reihe sinkender Elektronegativität: Cyan, p-Methoxyphenyl, o-Methoxyphenyl,  $\alpha$ -Naphthyl (Mesitylenyl,  $\alpha$ -Thienyl), o-Tolyl, p-Tolyl, m-Tolyl, Phenyl, p-Chlorphenyl, o-Chlorphenyl, m-Chlorphenyl, Methyl, Äthyl, Propyl, n-Butyl, n-Heptyl, [Isopropyl,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2$ ], Benzyl,  $\beta$ -Phenäthyl. Die überraschende Tatsache, daß p-Methoxyphenyl elektronegativer ist als Phenyl, Nitrophenyl (wie Chlorphenyl) elektropositiver, ergibt sich auch aus den Verss. von ZIEGLER u. MATHES (C. **1930**. I. 3047). — Die Vff. selbst nehmen an, daß ein Elektronenpaar der Doppelbindung n. ist, das andere dagegen weniger fest ist, sich auf höheren Energieniveaus befindet. Wie in der 1. Mitt. gezeigt wurde (vgl. KHARASCH, C. **1929**. I. 2394), läßt sich das u. a. durch die Tatsache begründen, daß die Verbrennungswärme eines Äthans mit  $N$  Elektronen im Mol. durch die Gleichung  $Q = 26,05 N \text{ Cal}$ , die eines solchen Äthylens mit  $n$  Doppelbindungen (nicht konjugiert) durch die Gleichung  $Q = 26,05 N + 13 n \text{ Cal}$  dargestellt wird. — Die Bldg. eines Äthylens aus einem Halogenid vollzieht sich durch Entfernung eines Halogenions, dann eines H-Ions nach dem Schema VI. Doch ist das entstehende System nur stabil, wenn  $R'$  viel elektronegativer ist als  $R''$ , anderenfalls lagert es sich um in System VII; ist  $R''$  nur ein wenig elektronegativer, so kann sich das Primärprod. umlagern. Hier ist Elektronenisomerie möglich (vgl. unten). Es wird nun die gerichtete Addition von Halogenwasserstoffsäuren besprochen, wobei vorausgesetzt ist, daß in unsymm. Äthylenen das fragliche Elektronenpaar weitgehend zu dem einen C-Atom gehört, u. zwar, daß das mit elektronegativeren Resten substituierte Atom die Elektronen von sich abstößt. Bei der Addition von HX geht das H-Ion stets an das C-Atom, das das Elektronenpaar trägt; doch ist diese Regel auf die Ionenaddition beschränkt. Sind  $R'$  u.  $R''$  nur wenig in der Elektronegativität verschieden, so können beide möglichen Additionen eintreten, wobei noch die Vorgesichte des Olefins u. die Rk.-Bedingungen eine Rolle spielen. — Styrol addiert erwartungsgemäß HBr zu  $\alpha$ -Bromäthylbenzol, während die LUCASSche Theorie  $\beta$ -Bromäthylbenzol erwarten läßt. Die Voraussage wird etwas dadurch erschwert, daß die Elektronegativitäten der wenigsten organ. Radikale bekannt sind, ebenso nicht die der Halogene, die noch völlig unverständliche Komplikationen bedingen. Fluor allein scheint ein ausgesprochen negativer Substituent zu sein. Alle bekannten Tatsachen über Addition von Halogenwasserstoff an Äthylene werden tabellar. zusammengestellt. Es ergibt sich, daß in fünfzig Fällen die Theorie von LUCAS u. die der Vff. zum gleichen richtigen Ergebnis führt. In 5 Fällen sagt die Theorie von LUCAS das falsche, die der Vff. das richtige Prod. voraus, in 12 Fällen zwei Prodd., während die Vff. eins angeben, was den Tatsachen entspricht, in 7 Fällen eins, während

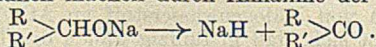
die Vff. zwei für möglich halten, was in 6 Fällen der Erfahrung entspricht; im siebenten entsteht nur ein Prod., aber nicht das nach LUCAS zu erwartende. In zwei Fällen entsteht nur ein Prod., während beide Theorien die Möglichkeit von zweien ergeben. — Die Theorie der Vff. erklärt auch, warum sich die Halogene in der Reihe Cl-Br-J, die Halogenwasserstoffe in der Reihe HJ-HBr-HCl am leichtesten addieren. Ersterenfalls findet ja gleichsam eine Red., letzterenfalls eine Oxydation des Halogens statt. Die Addition des H<sup>+</sup> im letzteren Fall findet stets gleich schnell statt, u. zwar an dem C-Atom, das das charakterist. Elektronenpaar trägt. Substitution mit elektronegativen Radikalen beschleunigt stets die Addition, macht aber gleichzeitig die Additionsprodd. instabiler. Vff. referieren schließlich die bekannten Tatsachen bzgl. der elektronen-isomeren 2-Pentene (vgl. besonders SHERRILL u. Mitarbeiter, C. 1930. I. 192) u. diskutieren einige gegen ihre Theorie erhobene Einwände (SMYTH, C. 1928. II. 1066; WOOSTER u. MITCHELL, C. 1930. I. 2553), die auf Mißverständnisse zurückgeführt werden. (Journ. chem. Education 8. 1703—48. Sept. 1931. Chicago, Illinois, Univ. of Chicago.)

BERGMANN.

**Walter Hückel** und **Hans Naab**, *Sterische Umlagerungen bei Alkoholaten*. Sehr viele ster. Umlagerungen verlaufen bestimmt nicht durch einfachen Platzwechsel am asymm. C-Atom, sondern über Zwischenstufen, in denen das betreffende Atom seine Asymmetrie verloren hat. Das gilt vor allem für die C-Atome, die ein Wasserstoffatom tragen u. zugleich einer C=O-Gruppe benachbart sind; hier findet intermediäre Enol-bldg. bei Konfigurationswechsel statt. Vff. zeigen, daß auch bei den bekannten ster. Umlagerungen von Alkoholaten nicht einfacher Platztausch der Substituenten eintritt.



LE BEL (Compt. rend. Acad. Sciences 87 [1878]. 213; vgl. GUYE u. GAUTIER, Bull. Soc. chim. France [3] 11 [1894]. 1173) stellte fest, daß opt. akt. *Natriumamylat* sich bei 200° racemisiert. (Die Angaben der Lehrbuchliteratur, daß auch Äther des opt. akt. Amylalkohols therm. racemisiert werden können, beruhen auf einem Irrtum.) Ähnlich ist für *alicycl. sek. Alkohole* festgestellt worden, daß sie sich über das Alkoholat in Stereoisomere umlagern lassen (Isoborneol in Borneol nach WAGNER u. BRYKNER, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 35 [1903]. 537; Koprosterin in  $\delta$ -Cholestanol nach WINDAUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 49 [1916]. 1733 u. a.; vgl. besonders VAVON u. Mitarbeiter, C. 1926. II. 2295). Daß die beiden Beobachtungsreihen einen Zusammenhang besitzen, zeigen Vff. durch den Nachweis, daß die Umlagerung nicht auf das hydroxylierte C beschränkt ist, sondern daß auch das benachbarte C in Mitleidenschaft gezogen werden kann, im *cis*- $\alpha$ -Dekalol vom F. 93° (I), das drei asymm. C-Atome besitzt. Sein Alkoholat geht in *trans*- $\alpha$ -Dekalol vom F. 63° (II) über, das auch aus dem *trans*- $\alpha$ -Dekalol vom F. 49° (III) entsteht. Die Umlagerung I  $\rightarrow$  II entspricht der Racemisierung des Na-Amylats. Umlagerung an den Kondensationsstellen des Dekalinsystems bleibt dagegen bei  $\beta$ -Dekalolen aus: Beide *cis*- $\beta$ -Dekalolate gehen in das gleiche Gemisch von 80% Alkoholat des *cis*- $\beta$ -Dekalolats F. 105° u. 20% desjenigen vom F. 17° über. Die Na-Verb. des *trans*- $\beta$ -Dekalols vom F. 53° geht fast quantitativ in die therm. beständige des *trans*- $\beta$ -Dekalols 75° über. Daraus, daß in der  $\alpha$ -Reihe *trans*- $\alpha$ -Dekalon als Nebenprod. entsteht, u. zwar so, daß erst bei Temp., wo es sich bildet, auch Umlagerung eintritt, schließen Vff., daß aus dem Alkoholat unter Abspaltung von H<sub>2</sub> ein Enolat entsteht, das durch Alkoholat hydriert wird; letzteres geht dabei in Enolat über. Auch wo Enolisierung nicht möglich ist, ließe sich Umlagerung verständlich machen durch Annahme der Rk.



Naturgemäß erleidet gebildetes  $\alpha$ -Dekalon auch Veränderungen durch Nebenprozesse, die in der  $\beta$ -Reihe infolge ihrer Geschwindigkeit so weit in den Vordergrund treten, daß  $\beta$ -Dekalon nicht nachzuweisen ist. Selbstkondensationen solcher Art sind z. B.

von GUERBET (Compt. rend. Acad. Sciences **155** [1912]. 1156 u. früher) beobachtet worden, der beim Erhitzen von Na-Isoamylat Diisoamylalkohol (IV) fand, was durch Dehydrierung des Alkoholats, Aldolkondensation zum ungesätt. Aldehyd V u. Red. des letzteren zu deuten ist, oder von WINDAUS u. UIBRIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **46** [1913]. 2487), die aus Na-Isoamylat in Isoamylalkohol u. Cholesterin Isoamylcholestanol erhielten. GUERBET hat auch  $H_2$  als Rk.-Prod. nachgewiesen. Es ergibt sich also, daß in einem Alkoholat immer nur an einem  $\alpha$ - oder  $\beta$ -ständigen C-Atom Umlagerung eintreten kann, u. zwar über ein intermediäres Enolat. So ist auch die Isomerisation von (—)-Lupinin zu (+)-epi-Lupinin zu verstehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 2137—41. 16/9. 1931. Freiburg i. Br., u. Greifswald, Univ.) BERGMANN.

**Alfred Rieche**, *Über Oxyalkylhydroperoxyde*. VII. Mitt. *über Alkylperoxyde*. (VI. vgl. C. **1930**. II. 3129.) Aldehyde werden nur langsam durch Hydroperoxyd oxydiert, weil sich aus 2 Moll. Aldehyd u. 1 Mol. Hydroperoxyd, sowie auch aus Alkylhydroperoxyd halbacetalartige Anlagerungsverbb. bilden:  $R \cdot CH(OH) \cdot OO \cdot CH(OH) \cdot R$  u.  $R \cdot OO \cdot CH(OH) \cdot R$ . Aus Aldehyden u. Hydroperoxyd in äquimolekularem Verhältnis bildet sich  $[\alpha$ -Oxyalkyl]-hydroperoxyd. Letzteres könnte auch durch Einw. von Sauerstoff auf Alkohole entstehen.  $[\alpha$ -Oxyalkyl]-hydroperoxyde gehen leicht in Säuren über. So entsteht aus Oxyäthylhydroperoxyd *Essigsäure*. *Oxymethylhydroperoxyd* ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden.  $\alpha$ -Oxyäthylhydroperoxyd,  $C_2H_5O_3$ , aus einer 30/100 äth. Lsg. von Hydroperoxyd u. Acetaldehyd. Das Gemisch wird gut verschlossen im Eisschrank aufbewahrt. Wird nach Verdampfen des Ä. als Öl erhalten. Zers. sich beim Erhitzen unter Bldg. weißer Nebel. Wirkt auf die Haut ätzend. Bei der Einw. von Ferrosulfat u. von NaOH entsteht etwa die Hälfte der zu erwartenden Menge *Essigsäure* u. *Acetaldehyd*. Bessere Ausbeuten an *Essigsäure* erhält man, wenn eine äth. Lsg. von Peroxyd mit einer wss. Lsg. von Ferrosulfat geschüttelt wird. Die höheren Oxyalkylhydroperoxyde können leicht kristallin erhalten werden, wenn äquimolekulare Mengen Aldehyd u. Hydroperoxyd 1 Tag in trockenem Ä. aufeinander einwirken, u. der Ä. dann rasch vertrieben wird. Sie sind nicht explosiv, zeigen beim Erhitzen lebhaftes Zers. Sie haben wie Oxyäthylhydroperoxyd das Bestreben, unter Abspaltung von  $H_2O_2$  in Bisoxoalkylperoxyde überzugehen. Ebenso bilden sie unter W.-Abspaltung Säuren. Es wurden rein erhalten: *Oxyheptylhydroperoxyd*,  $C_6H_{13} \cdot CH(OH) \cdot OO \cdot H$ , F.  $40^\circ$ , vorher Sintern. *Oxyoctylhydroperoxyd*,  $C_7H_{15} \cdot CH(OH) \cdot OO \cdot H$ , F.  $46^\circ$ , Sintern bei  $40^\circ$ . *Oxynonylhydroperoxyd*,  $C_8H_{17} \cdot CH(OH) \cdot OO \cdot H$ , F.  $50$ — $54^\circ$ , unscharf. *Oxydecylhydroperoxyd*,  $C_9H_{19} \cdot CH(OH) \cdot OO \cdot H$ , F.  $61^\circ$ . *Oxyundecylhydroperoxyd*,  $C_{10}H_{21} \cdot CH(OH) \cdot OO \cdot H$ , F.  $62^\circ$ , Sintern bei  $58^\circ$ . *Oxydodecylhydroperoxyd*,  $C_{11}H_{23} \cdot CH(OH) \cdot OO \cdot H$ , F.  $65$ — $67^\circ$ , Sintern bei  $58^\circ$ . Bei der Einw. von *Butyraldehyd* auf  $\alpha$ -Oxydecylhydroperoxyd bildet sich kein unsymm. Peroxyd, sondern *Bis- $\alpha$ -oxydecylperoxyd*. Ein Vers. mit *Formaldehyd* liefert dasselbe Prod. Aus Oxyoctylhydroperoxyd entsteht beim Kochen mit W. *Bisoxoethylperoxyd*, F.  $67^\circ$ . Aus  $\alpha$ -Oxyoctylhydroperoxyd entsteht bei 4-std. Erwärmen mit Eg. auf dem W.-Bade *Octylsäure*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 2328—35. 16/9. 1931. Erlangen, Univ.) FIEDL.

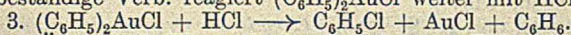
**Alfred Rieche und Richard Meister**, *Über Äthylidenperoxyd*. VIII. Mitt. *über Alkylperoxyde*. (VII. vgl. vorst. Ref.) *Äthylidenperoxyd*,  $C_2H_4O_2 = CH_3 \cdot CH \langle \begin{smallmatrix} OO \\ - \end{smallmatrix} \rangle$ , wird am bequemsten aus  $\alpha$ -Oxyäthylhydroperoxyd in äth. Lsg. durch W.-Abspaltung mit  $P_2O_5$  erhalten. Entsteht auch aus Bisoxoäthylperoxyd durch Einw. von  $P_2O_5$  in äth. Lsg., ferner aus Butylenozonid, das bei längerem Aufbewahren durch Abspaltung von Acetaldehyd in Äthylidenperoxyd übergeht. Auch durch Autoxydation von Diäthyläther entsteht die Verb. Sie fällt als zähflüssiges Öl aus, explodiert beim Erhitzen im Reagenrohr heftig. Das frische Prod. läßt sich noch ziemlich gefahrlos handhaben, wird aber beim Aufbewahren zähflüssig, klebrig u. sehr empfindlich gegen Berührung, empfindlicher u. gefährlicher als Dimethylperoxyd (vgl. C. **1928**. I. 2799). Beim Erwärmen mit verd.  $H_2SO_4$  erfolgt Hydrolyse in  $H_2O_2$  u. *Acetaldehyd*. Beim Erwärmen mit Alkali geht die Verb. in *Essigsäure* über. Je nach der Art seines Entstehens kommt Äthylidenperoxyd in verschiedenen Polymerisationsstufen von  $(CH_3 \cdot CH \langle \begin{smallmatrix} OO \\ - \end{smallmatrix} \rangle)_4$  bis  $(CH_3 \cdot CH \langle \begin{smallmatrix} OO \\ - \end{smallmatrix} \rangle)_8$  vor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 2335—40. 16/9. 1931. Erlangen, Univ.) FIEDLER.

**M. S. Kharasch und H. S. Isbell**, *Chemie der Organogoldverbindungen*. II. *Darstellung und Eigenschaften von Gold-Kohlenstoffverbindungen des Typs  $R_2AuX$  und  $RAuX_2$* . (I. vgl. C. **1931**. I. 54.) Da Goldsalze zur Bldg. von Verb. des Auratypus

( $\text{HAuX}_4$ ) neigen, in organ. Lösungsmm. meist unl. sind u. mit den bei Grignardierungen üblichen Lösungsmm. Nebenrkk. ausführen, stößt die Synthese von Organogoldverb. auf Schwierigkeiten. Es erwies sich als unmöglich, Verb.  $\text{AuR}_3$  mit 3-facher direkter Bindung  $\text{Au}-\text{C}$  darzustellen (in den unten beschriebenen Cyaniden  $\text{R}_2\text{AuCN}$  sind die 3 Valenzen des Au nicht unbedingt direkt an C gebunden). Die Möglichkeit, Verb.  $\text{R}_2\text{AuX}$  durch Grignardierung darzustellen, richtet sich nach dem Grade des elektro-negativen Charakters von R. Radikale, die unter dem Äthyl stehen (vgl. KHARASCH u. MARKER, C. 1927. I. 1153), lassen die Darst. von  $\text{R}_2\text{AuX}$  zu, während mit Phenyl u. noch stärker negativen Radikalen keine stabilen Verb. darzustellen sind. Gegenüber den niedrigen FF. u. der geringen Beständigkeit von  $\text{R}_2\text{AuCl}(\text{Br})$  — ohne merkliche Zers. hielten sich nur Verb. mit sehr schwach elektronegativen Radikalen wie Benzyl u. Cyclohexyl — zeigen die aus den Halogeniden mit  $\text{AgCN}$  zu gewinnenden Cyanide günstigere Eig. — Anorgan. Sulfide des 3-wertigen Au sind nicht bekannt. Sind aber 2 Valenzen von  $\text{Au}^{+++}$  durch organ. Radikale abgesättigt, so lassen sich mit Mercaptanen leicht  $\text{Au-S-Verb.}$   $\text{R}_2\text{Au-S-R}$  erhalten, die mit W. rasche Hydrolyse erleiden. Ist R in  $\text{R}_2\text{AuX}$  schwach elektronegativ, so ist mit rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Radikalen wie Benzyl oder Diphenyläthyl Kernsulfonierung möglich, wobei der Charakter von X ohne Einfluß ist. Gegenüber Reduktionsmitteln sind Diorganogoldbromide sehr beständig, Organogolddibromide dagegen, die aus ersteren mit  $\text{Br}_2$  in Chlf. entstehen u. rubinrote Nadeln bilden, ganz unbeständig. Die Lsgg. der Dibromide in gesättigten organ. Lösungsmm. sind intensiv gefärbt, in Lösungsmm. mit Doppelbindungen jedoch farblos. Dieser Umschlag dürfte auf Anlagerung an die Doppelbindung unter Bldg. von  $\text{R}_2\text{AuBr}$  beruhen.

Versuche. *Diphenyläthylgoldbromid.* Aus Phenyläthyl-MgBr u.  $\text{AuCl}_3$ . Aus Bzl. oder Chlf. Nadeln vom F.  $112-115^\circ$  (Zers.). Mit  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  das Sulfat  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Au}_2\text{SO}_4$ , Zers.  $108^\circ$ . Wird mit rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (25% überschüssiges  $\text{SO}_3$ ) sulfoniert, *Ca-Salz*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Br}_2\text{S}_2\text{AuCa}$ , Zers. ca.  $130^\circ$ . Ebenso wurde das Sulfat sulfoniert. — *Diäthylgoldchlorid*, F.  $48^\circ$ , Zers. *Bromid*, F.  $58^\circ$ , Zers. — *Di-n-propylgoldchlorid*, fl., Zers.  $107^\circ$ . *Bromid*, fl., Zers.  $95^\circ$ . — *Diisopropylgoldchlorid*, Zers.  $95^\circ$ . *Bromid*, Zers.  $100-130^\circ$ . — *Di-n-butylgoldbromid*, Zers.  $65^\circ$ . — *Diisobutylgoldbromid*, fl. — *Diisomylgoldbromid*, fl. — *Diacetylgoldbromid*. — *Dibenzylgoldchlorid*, Zers.  $70-110$ . *Bromid*, Zers.  $77$ . — *Dicyclohexylbromid*, F.  $148^\circ$  Zers. *Chlorid*, Zers.  $180-190^\circ$ . — *Diäthylgoldcyanid*, F.  $92^\circ$ . — *Di-n-propylgoldcyanid*, F.  $84^\circ$ , Zers.  $128-147^\circ$ . — *Diisopropylgoldcyanid*, F.  $88-90^\circ$ , Zers.  $121-133^\circ$ . — *Di-n-butylgoldcyanid*, Zers.  $125-130^\circ$ . — *Diisobutylgoldcyanid*, F.  $112-113^\circ$ , Zers.  $160^\circ$ . — *Diisomylgoldcyanid*, F.  $70^\circ$ , Zers.  $135-140^\circ$ . — *Dibenzylgoldcyanid*, Zers.  $122^\circ$ . — *Dicyclohexylgoldcyanid*, F.  $152^\circ$  (leichte Zers.). — *Dicyclohexylgoldthiosalicylat*,  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{AuSC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ . Aus Dicyclohexylgoldchlorid u. Thiosalicylsäure. Zers.  $173-180^\circ$ . — *Phenyläthylgolddibromid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AuBr}_2$ . Durch Bromierung von Diphenyläthylgoldbromid u. Chlf. Zers.  $150-160^\circ$ . — *Äthylgolddibromid* (nach POPE u. GIBSON, Journ. chem. Soc., London 91 [1902]. 2061). — *Benzylgolddibromid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{AuBr}_2$ . Aus Dibenzylgoldbromid. Zers. ca.  $140^\circ$ . — *Cyclohexylgolddibromid*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{AuBr}_2$ . Aus Dicyclohexylgoldbromid. Zers.  $150^\circ$ . (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2701—13. Juli 1931. Chicago, Univ. u. Nat. Inst. of Health.) HEL.

M. S. Kharasch und Horace S. Isbell, *Chemie der Organogoldverbindungen*. III. *Direkte Einführung von Gold in den aromatischen Kern.* (Vorl. Mitt.) (II. vgl. vorst. Ref.) Bei direkter Einw. von wasserfreiem  $\text{AuCl}_3$  auf arom. Verb. wird Au in den Kern eingeführt unter Bldg. von  $\text{RAuX}_2$ . „Aurierung“ (auration) ist eine ebenso allgemeine Rk. wie Nitrierung, Chlorierung oder Mercurierung, nur verläuft sie schneller u. liefert viel weniger beständige Prodd. Gesätt. KW-stoffe u. aliph. Alkylhalogenide sowie Nitrobenzol, das übrigens ein nicht unbedeutendes Lösungsvermögen zeigt, scheinen die einzigen Verb. zu sein, die von  $\text{AuCl}_3$  nicht angegriffen werden, während arom. sowie O-haltige aliph. Verb.  $\text{Au-C-Verb.}$  oder Komplexe geben. Wird trockenes Bzl. zu wasserfreiem  $\text{AuCl}_3$  gegeben, so bildet sich unter  $\text{HCl}$ -Entw. *1,2,4,5-Tetrachlorbenzol* u.  $\text{AuCl}$ , bei umgekehrter Reihenfolge  $\text{AuCl}$  u. Chlorbenzol bzw. bei geeigneter Unterbrechung der Rk. durch Zugabe von Ä., A. u. a. O-haltigen Verb. *Phenylgolddichlorid*  $\text{AuC}_6\text{H}_5\text{Cl}_2$ . Der Gesamtablauf wird so formuliert:  $1. \text{C}_6\text{H}_6 + \text{AuCl}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{AuCl}_2 + \text{HCl}$ .  $2. \text{C}_6\text{H}_5\text{AuCl}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AuCl} + \text{HCl}$  Als äußerst unbeständige Verb. reagiert  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AuCl}$  weiter mit  $\text{HCl}$  nach:



Durch Zugabe von Ä. wird die Rk. nach der 1. Stufe unter Bldg. eines stabilen Komplexes zwischen Ä. u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AuCl}_2$  gehemmt. Direkte Aurierung gab ferner die ent-

sprechenden Verbb. mit Toluol, Diphenyl, Salicylsäuremethylester u. o-Nitroanisol. Stark negative Radikale reagieren sehr heftig mit  $\text{AuCl}_3$ . Die arom. KW-stoffe lassen sich demgemäß in der Reihenfolge Naphthalin, Diphenyl, Toluol, Benzol anordnen, die dem elektronegativen Charakter der Radikale entspricht. Schwach elektronegative Radikale bilden gegen hydrolysierende Einflüsse beständigere Verbb. als diejenigen aus stärker elektronegativen. Im Benzolkern steigern stark negative Substituenten wie  $\text{NH}_2$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{OH}$  die Rk.-Geschwindigkeit u. vermindern die Beständigkeit der Rk.-Prodd., schwach negative Gruppen wirken umgekehrt. In Ggw. von  $\text{Cl}_2$ -Gas können  $\text{AuCl}_3$  u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AuCl}_2$  als Chlorüberträger dienen, wie sich aus dem Bldg.-Mechanismus der Phenylchlorsubstitutionsprodd. ergibt. Ähnlich den Alkylgoldchloriden zers. sich auch die Arylgolddichloride bei ihrem F. u. reagieren augenblicklich mit energ. Red.-Mitteln. In W. unl. bilden sie in  $\text{NaCl}$ -Lsg. wahrscheinlich Komplexe  $\text{Na}^+(\text{RAuCl}_2)^-$ , zers. sich jedoch in alkal. Lsg. unter Bldg. von metall. Au. Mit Thioalicylsäure reagieren sie wie  $\text{AuCl}_3$  u. geben Au-Thioalicylsäure.

Versuche. Die Rk. zwischen Phenylgolddichlorid u. Phenyl-MgCl gab keine isolierbare Au-C-Verb. — *Tolylgolddichlorid*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{AuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Aus Ä. gelb kristallin. — *Diphenylgolddichlorid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{AuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , gelb kristallin, Zers. ca.  $65^\circ$ . — *Salicylsäuremethylestergolddichlorid*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{AuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , hellgelb kristallin, Zers.  $107^\circ$ . — *o-Nitroanisylgolddichlorid*, kristallin. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3053—59. Aug. 1931. Chicago.) HELLRIEGEL.

M. S. Kharasch und Horace S. Isbell, *Chemie der Organogoldverbindungen. IV. Goldimidverbindungen.* (III. vgl. vorst. Ref.) Nach D. R. PP. 347 139 u. 348 070 (vgl. C. 1922. II. 1138) sollen sich z. B. mit Saccharin Goldsulfinimide als Verbb. bilden, die die bekannten Rkk. mit  $\text{SnCl}_2$  oder Oxalsäure geben, während mit Phthalimid als Carbynylid keine Rk. stattfinden soll. Im Gegensatz dazu ließen sich nun komplexe Au-Carbynyl- u. Sulfonylverb. von großer Stabilität herstellen, die die genannten Rkk. nicht zeigen. Die Imidogoldsäuren  $\text{H}^+[\text{Au}(\text{Imid})_4]^-$  werden durch Einw. von überschüssigem Goldhydroxyd auf das Imid in Ggw. von wenig Halogensalz oder einer Mineralsäure zwecks Freimachung von Au-Ionen dargestellt. Sie geben farblose Lsgg., die gegen Hitze u. Red.-Mittel in neutraler Lsg. sehr beständig sind. Aus den Salzen werden sie mit Mineralsäuren in Freiheit gesetzt. — Succinimidogold-säure ist eine relativ starke Säure, die Carbonate zers. u. Congo rotblau färbt. Ihr  $\text{NH}_4$ -Salz läßt sich unzersetzt aus h. Eg. kristallisieren. In W. wl. l. es sich leicht in verd. wss. Lsgg. von Chloriden u. Bromiden. Zur Festlegung seiner Struktur wurde es mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in das Ba-Salz übergeführt, aus diesem wurde mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die kristallisierte, freie Säure u. daraus mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  wieder das Ammonsalz hergestellt. Durch Red. mit Zn entstand prakt. quantitativ *Succinimid*, F.  $124^\circ$ .

Versuche. *Succinimidogoldsäure, NH<sub>4</sub>-Salz*.  $\text{NH}_4\text{Au}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Aus Succinimid u.  $\text{AuO}_2\text{H}$  in Ggw. von  $\text{AuCl}_3$  unter Erwärmen (48 Std.). Hierbei tritt unter Hydrolyse  $\text{NH}_3$  auf, welches mit der starken Imidogoldsäure das  $\text{NH}_4$ -Salz bildet. Zers.  $270$ — $280^\circ$ . Wasserfrei durch Umlösen aus h. Eg. u. Trocknen bei  $70^\circ$  im Vakuum. — *Ba-Salz*. Zers.  $268$ — $270^\circ$ . — *Freie Säure*  $\text{HAu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_4$ . Aus verd. A. oder W. Nadeln, Zers.  $210$ — $240^\circ$ . — *Barbitalimidogoldsäure*  $\text{HAu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Aus Barbital (Diäthylbarbitursäure). Zers.  $200^\circ$ . — *Na-Salz*. — *Sulfobenzoesäureimidogold-säure*  $\text{H} \cdot \text{Au}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Aus Saccharin. Zers.  $135^\circ$ . — *Na-Salz der Phthalimidogoldsäure*  $\text{NaAu}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Aus Phthalimid,  $\text{AuO}_2\text{H}$  u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Beginn der Zers.  $185^\circ$ . (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3059—65. Aug. 1931. Chicago.) HELLER.

Robert Charles Menzies und Ernest Rex Wiltshire, *Die Anwendung von Thalliumverbindungen in der organischen Chemie.* Teil VI. *Thallium- und Dialkylthalliumderivate von Tetraacetyläthan und Tetraacetylpropan.* (V. vgl. C. 1930. II. 2759.) Die von SIDGWICK u. BREWER (C. 1926. I. 1171) für die Alkaliverbb. der  $\beta$ -Diketone vorgeschlagene Klassifizierung wird von den Vff. auf die von ihnen dargestellten Tl-Verbb. angewandt. So gehört die Dithalliumverb. des Tetraacetyläthans u. wohl auch das Dimethyl- u. das Diäthylderiv. der Klasse 1 an (unl. in organ. Lösungsmitteln, Verkohlen beim Erhitzen, ohne zu schmelzen), während andererseits die Dithallium- u. Tetramethylthalliumverb. des Tetraacetylpropan's als Chelerverb. (l. c.) der Klasse 3 angehören (l. in organ. Lösungsm., Verbb. mit F.). Die größere Stabilität der Alkylthalliumverb. im Vergleich zu den nicht alkylierten Verbb. wird auf die Verminderung der labilen Koordinationskapazität des Metalls durch die Alkylierung zurückgeführt. In der Reihe Metallverb.  $\rightarrow$  Alkylmetallverb. geht die Farbe von gelb nach farblos über.

Versuche. *Tetraacetyläthan*,  $C_{10}H_{14}O_4$ . Nach ZANETTI (Gazz. chim. Ital. 23 [1893]. II. 305). *Thalliumtetraacetyläthan*,  $C_{10}H_{12}O_4Tl_2$ . Aus dem vorigen u.  $TlOC_2H_5$  in Toluol. Unbeständig. *Dimethylthalliumtetraacetyläthan*,  $C_{10}H_{12}O_4Tl_2(CH_3)_4$ . Aus  $C_{10}H_{14}O_4$  u.  $(CH_3)_2TlOC_2H_5$  in Bzl. *Diäthylthalliumtetraacetyläthan*,  $C_{10}H_{12}O_4Tl_2(C_2H_5)_4$ . Wie vorhin aus  $(C_2H_5)_2TlOC_2H_5$ . — *Tetraacetylpropan*,  $C_{11}H_{16}O_4$ . Nach KNOEVENAGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36 [1903]. 2154). Die Reindarst. der Tl-Verb. mißlang wegen zu großer Zersetzlichkeit. *Dimethylthalliumtetraacetylpropan*,  $C_{11}H_{14}O_4Tl_2(CH_3)_4$ , F. 98°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2239—43. Sept.) BERSIN.

D. M. Birosel, *Aminoderivate der Laurinsäure*. Die bei 148—155° unter 18 mm sd. Fraktion der gemischten Methylester der Fettsäuren aus Cocosnußöl gibt bei Verseifung *Laurinsäure* von F. 43—44°, die mit  $PCl_3$  u.  $Br_2$   $\alpha$ -Bromlaurinsäurechlorid liefert. Daraus durch Verseifung u. Einw. v.  $NH_3$   $\alpha$ -Aminolaurinsäure  $C_{12}H_{25}O_2N$ , Pulver, 51% Ausbeute, F. 263° (Zers.). *Acetylderiv.*  $C_{14}H_{27}O_3N$ , F. 93—94°. *Pikrat*  $C_{18}H_{27}O_9N_4$ , F. 255—256° (Zers.). *Methylester*  $C_{13}H_{27}O_2N$ . Aus  $\alpha$ -Bromlaurinsäure-ester mit  $NH_3$ , F. 241—242° (Zers.). *Isopropylester*  $C_{15}H_{31}O_2N$ . Aus  $\alpha$ -Bromlaurinsäureisopropylester, F. 250—252° Zers. *n-Propylester*. Analog, F. 246° (Zers.). *Isobutylester*  $C_{16}H_{33}O_2N$ . Analog, F. 248—249° (Zers.). — *Lauramid*. Aus Laurylchlorid u.  $NH_3$ , F. 99—100° aus A. Daneben *Ammoniumlaurat*. *Lauryl-p-nitranilid*  $C_{18}H_{28}O_3N$ . Aus Laurylchlorid u. p-Nitranilin, F. 80°. *Lauryl-m-nitranilid*, F. 78°. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3039—41. Aug. 1931. Manila, Univ.) HELLRIEGEL.

James M. Orten und Robert M. Hill, *Einfache Methode zur Darstellung von Glycerin*. Es wird eine einfache, rasche u. billige Methode zur Herst. von Glycerin angegeben. 1 Mol Chloressigsäure wird in 4 l  $NH_3$  ( $s = 0,90$ ) gel., die Mischung nach 48 Std. auf 200 ccm eingeeengt, mit W. auf 250 ccm gebracht u. unter Rühren mit 1,5 l 95%ig.  $CH_3OH$  versetzt. Nach Filtration wird mit  $CH_3OH$  u. Ä. gewaschen. Ausbeute 72—74% Rohprod., das zur Entfernung von Spuren  $NH_3$  u. Chlorid aus wss. Lsg. nochmals, unter Umständen ein 3. Mal mit  $CH_3OH$  umgefällt wird. Ausbeute 60—64%  $NH_3$ - u. chloridfreies Glycerin, F. 236—239° (Zers.) nach Bräunung bei 228°. Aus den Mutterlaugen sind nur geringe Mengen eines stark mit  $NH_4Cl$  verunreinigten Prod. zu gewinnen. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2797—99. Juli 1931. Denver, Colorado, Univ.) HELLRIEGEL.

Kurt H. Meyer und H. Mark, *Bemerkungen zu den Arbeiten von H. Staudinger: Über die Struktur der hochpolymeren Verbindungen*. Der Unterschied in den beiderseitigen Auffassungen wird dahin präzisiert, daß für die Cellulose nach STAUDINGER die Fadenmoleküle aus ca. 1000, nach den Vff. aus ca. 100 Glucosemoll. aufgebaut sind. Bündel aus solchen Fadenmoll. (Micelle) sind z. T. auch in Lsg. vorhanden. Die Temp.-Abhängigkeit der Viscosität braucht nicht, wie STAUDINGER annimmt, ausschließlich auf Verclackung der Makromoll. zu beruhen, sondern kann auch — besonders soweit sie reversibel ist — durch Solvatationsprozesse, Immobilisierungsvorgänge u. Dissoziation von Micellen erklärt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1999—2002. 16/9. 1931.) BERGMANN.

J. R. Katz und J. C. Derksen, *Beschreibung der Änderungen des Röntgenspektrums bei der Quellung von Cellulose in wäßrigen Lithiumrhodanidlösungen*. (Vgl. C. 1931. I. 2864.) Vff. fanden bereits früher, daß bei der Quellung von Cellulose in wss.  $LiSCN$ -Lsgg. mehrere neue Gitter auftreten. Eine eingehendere Unters. der Verhältnisse ergab, daß die Quellung (durch Verkürzung gemessen) erst oberhalb der Konz.-Grenze 2,5 ( $LiSCN : W. = 2,5$ ) beträchtliche Werte annimmt, u. daß die Quellung zu Endzuständen führt. Die Verhältnisse liegen also ähnlich, wie bei dem System Cellulose-Alkali. — Bei Beginn der starken Quellung treten auch die ersten neuen Interferenzen auf. Im ganzen wurden 3 typische Gitter beobachtet, u. zwar bei Quellung in Lsgg. der Konz.: 3,0, 4,0 u. 5,0, (in überkonz.  $LiSCN$ -Lsg. der Konz. 6,0 tritt wieder das Diagramm von 3,0 auf), von denen jedoch nur das von 4,0 einheitlich zu sein scheint. In diesem Diagramm wurden keine Interferenzen der Cellulose mehr beobachtet. Die Faserperiode beträgt 10,3 Å, bleibt also erhalten. Im Diagramm der Verb. 5,0 treten alle Interferenzen der Verb. 4,0 in demselben Intensitätsverhältnis wieder auf. Daneben aber auch eine Reihe neuer Punkte, die auf eine Identitätsperiode von 25 (analog der Nitrocellulose) hindeuten. Schließlich wurden noch einige schwache Interferenzen beobachtet, die vielleicht einer großen, bisher bei Cellulosederivv. noch nicht beobachteten Faserperiode von 52 entsprechen. Doch ist das Ergebnis noch nicht sicher. Auch die Verb. 3,0 scheint ein Mischdiagramm zu geben. Aus den Interferenzen errechnet sich eine Faserperiode von 25—26. — Zum Schluß diskutieren Vff. die Ur-

sachen des Auftretens der verschiedenen Faserperioden. Sie glauben, diese Erscheinung nur durch Annahme eines neuen, bisher unbekanntem regulativen Prinzips in der Cellulosechemie erklären zu können. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50. 736—45. 15/6. 1931. Amsterdam, Univ.)

KLAGES.

**J. R. Katz und J. C. Derksen**, *Über Gitteränderungen bei der Quellung von Acetylcellulose in wäßrigen Lithiumrhodanidlösungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Ähnlich wie Cellulose ist auch Acetylcellulose (Di- u. Triacetat) in Rhodanid- u. anderen anorgan. Salzlgg. ohne chem. Abbau quellbar u. bei hoher Konz. sogar l. Vff. führen diese Erscheinung ebenfalls auf Bldg. einer Additionsverb. mit dem anorgan. Salz (im Sinne von P. PFEIFFER) zurück, u. untersuchen die Verhältnisse röntgenograph., u. eventuelle Gitteränderungen festzustellen. — Im Falle von Acetylcellulose II finden sie, daß bei Quellung in Lsgg. oberhalb einer Konz. von 0,5 (LiSCN : W. = 0,5) ein neues Diagramm auftritt, das dann oberhalb der Konz. 2,5 allein vorherrscht. Oberhalb der Konz. 4,0 tritt schließlich Lsg. ein. Beim Auswaschen mit W. bildet sich das Diagramm von Acetylcellulose II zurück. Die Faserperiode bleibt erhalten. Andere Alkali-rhodanide geben analoge Verb. — Auch Acetylcellulose I gibt mit LiSCN-Lsgg. ein neues Gitter, doch sind die Interferenzen bedeutend unschärfer, als bei Acetylcellulose II. Die Faserperiode bleibt auch hier erhalten. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50. 746—52. 15/6. 1931. Amsterdam, Univ.)

KLAGES.

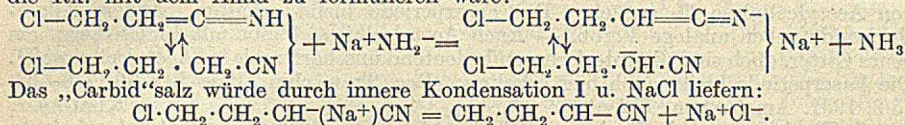
**J. Duclaux und J. Barbière**, *Die Einwirkung von Wasser auf Cellulosederivate.* Vff. versuchen den scheinbaren Widerspruch zwischen der Viscositätsverminderung einerseits, die die Zugabe geringer Mengen W. zu einer Acetonlg. von Dinitrocellulose (auch Acetylcellulose) bewirkt, u. der Viscositätssteigerung u. schließlichen Fällung andererseits, die größere W.-Mengen hervorrufen, aufzuklären. Sie glauben, daß der erste Effekt darauf beruht, daß die OH-Gruppen des zunächst monomolekular gel. W. die OH-Gruppen der Dinitrocellulose solvatisieren, während bei steigender W.-Konz. durch die jetzt eintretende Assoziation des W. sich dessen OH-Gruppen gegenseitig blockieren, so daß dieser Effekt allmählich zurücktritt u. schließlich durch die abstoßende Wrkg. des W. auf die NO<sub>2</sub>-Gruppen in das Gegenteil umschlägt. — Ist diese Hypothese richtig, dann müßte die Viscositätsverminderung bei Lsgg. von Trinitrat ausbleiben, was Vff. nachweisen konnten. — Auch A. gibt, wie erwartet, einen ähnlichen Effekt. Einzelheiten siehe Original. (Journ. Chim. physique 28. 313—15. 25/6. 1931.)

KLAGES.

**Karl Fredenhagen**, *Dichte, innere Reibung, Dielektrizitätskonstante, Dipolmoment, Lösungs- und Dissoziationsvermögen von Cyanwasserstoff.* Vortrag. — Fl. HCN hat trotz seiner hohen DE. nach KAHLENBERG u. SCHLUNDT (Journ. physical Chem. 6 [1902]. 447) ein geringes Lösungs- u. Dissoziationsvermögen für anorgan. Salze, was im Widerspruch steht mit den üblichen Anschauungen über elektrolyt. Dissoziation. Vf. hat deshalb die vorliegenden Daten überprüft u. erweitert. Reiner fl. HCN hat eine spezif. Leitfähigkeit von  $0,60 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$  (bei 0°). Best. der DE. zwischen —13,4 u. 22,1° führte zu Werten, die nur oberhalb 10° mit denen von BREDIG (C. 1924. I. 1763) gut übereinstimmten. Der Temp.-Koeff. der DE., die größer ist als die von W. u. fl. HF, nimmt mit steigender Temp. ab. Von FREDENHAGEN u. MASKE (C. 1930. II. 3116) ist das Dipolmoment zu 2,1 bestimmt worden, während O. WERNER (C. 1930. I. 2364) 2,6 angibt. Best. der inneren Reibung ergab, daß HCN etwa fünfmal so beweglich ist wie W. — Bzgl. der Löslichkeit von Salzen in HCN haben KAHLENBERG u. SCHLUNDT einige Regeln aufgestellt, die Vf. erweitert. Um die nur qualitativ als sehr klein bekannte Löslichkeit von KCl, KNO<sub>3</sub> u. KCN festzustellen, mißt er die Äquivalentleitfähigkeit ihrer gesätt. Lsgg. bei 0° zu 0,0044, 0,0103, 0,0085  $\Omega^{-1}$ . Es ergibt sich, daß die Löslichkeit von KCl u. KNO<sub>3</sub> 1 bzw. 3% derjenigen in W. ist. KCN katalysiert die Polymerisation. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Eg. u. Trichloressigsäure zeigen in HCN deutlich geringere Äquivalentleitfähigkeit als in W., dürften also nur schwach dissoziiert sein. Die für HCl beobachteten Anomalien (z. B. Ansteigen der Leitfähigkeit mit der Zeit) dürften durch langsame chem. Rkk. bedingt sein. Im Gegensatz zu diesen Säuren zeigen Salze, wie KJ, KMnO<sub>4</sub>, K-Rhodanid, K-Nitrat, FeCl<sub>3</sub> in HCN größere Äquivalentleitfähigkeit als in W. KJ verhält sich bei der Verdünnung n., nicht aber Permanganat, das zu reagieren scheint (noch bei großen Verdünnungen steigt die Leitfähigkeit beträchtlich). Auch in vielen anderen von KAHLENBERG u. SCHLUNDT gemessenen Fällen dürften Sekundärkk. eine Rolle spielen (z. B. bei Silbernitrat), bzw. sind die hohen Werte z. T. durch die geringe innere Reibung bedingt. Auch bei den n. sich verhaltenden Salzen lassen sich also Schlüsse auf den elektrolyt. Disso-

ziationsgrad nicht ziehen. — Vf. vergleicht noch das Verh. des Acetonitrils (DE. 36), das sich zur Blausäure verhält wie A. zum W. Die von NAUMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 47 [1914]. 247) gemachten Angaben zeigen, daß auch hier Löslichkeit u. Dissoziation nicht im Einklang sind mit der elektrostat. Theorie der elektrolyt. Dissoziation u. ebenso wie die Erfahrungen an fl.  $\text{NH}_3$  u. HF besser gedeutet werden durch die bekannte Theorie des Vf. über die spezif. Wechselwrg. zwischen Lösungsm. u. gel. Stoff. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 60. 11 Seiten. 1931. Sep.) BERGMANN.

J. B. Cloke, R. J. Anderson, J. Lachmann und G. E. Smith, *Darstellung von Cyclopropylcyanid und Trimethylenchlorbromid*. Die bisherigen Methoden zur Darst. des als Ausgangsmaterial für Synthesen in der Cyclopropanreihe wichtigen Cyclopropylcyanids (I) liefern wenig befriedigende Ausbeuten. Es wurde nun ein Verf. zur Herst. von I durch Einw. von  $\text{NaNH}_2$  auf  $\gamma$ -Chlorbutyronitril (II) in fl.  $\text{NH}_3$  u. Ä ausgearbeitet. Für II können eine Nitril- u. eine tautomere Imidform angenommen werden, so daß die Rk. mit dem Amid zu formulieren wäre:



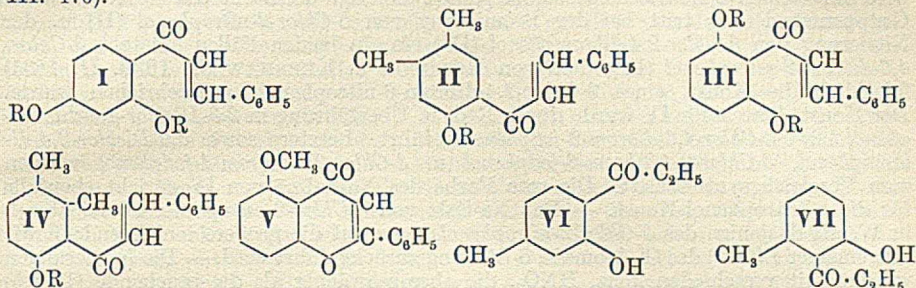
In  $\text{NH}_3$ -Ä. wurden 75—90% Ausbeute erhalten. Das für die Darst. von II erforderliche Trimethylenchlorbromid wurde in 90—94% Ausbeute aus Trimethylenchlorhydrin u.  $\text{PBr}_3$  dargestellt, während Trimethylenbromhydrin u.  $\text{PCl}_3$  geringe Ausbeuten gaben.

Versuche. *Trimethylenchlorbromid*,  $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$ . 1. Aus Trimethylenchlorhydrin u. 48% ig. HBr, 40% Ausbeute. 2. Aus 1 Mol  $\text{PBr}_3$  u. 2 Mol Chlorhydrin in der Hitze unter Röhren, Kp. 140—143°. Daraus mit KCN II. — *Cyclopropylcyanid* (I). Die besten Ausbeuten wurden erhalten, wenn das überschüssige  $\text{NaNH}_2$  in der fl.  $\text{NH}_3$ -Ä.-Lsg. mittels  $\text{NH}_4\text{Cl}$  neutralisiert u. unter vermindertem Druck u. sorgfältiger Kondensation gearbeitet wurde. Wurde das Rk.-Prod. mit Ä. entfernt, so entstanden unter beträchtlicher Polymerenbildung nur 40—50% I, während die Anwendung von Ä. als Rk.-Medium unter geringerer Polymerisation 40—75% Ausbeute gab. Kp.<sub>16-19</sub> 35—38°, unter gewöhnlichem Druck 133—135°. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2791—96. Juli 1931. Troy N. Y. Rensselaer Polytechnic Inst.) HELLRIGEL.

K. v. Auwers und E. Risse, *Über vermeintliche Ausnahmen von Substitutionsregeln für Benzolderivate*. Aus Zimtsäurechlorid u. Äthern des Resorcins u. asymm. Xylenols sollen nach SIMONIS u. Mitarbeitern (C. 1927. I. 424) nicht die n. Verb. I u. II, sondern die Isomeren III u. IV entstehen. Dieser Verlauf ist an sich nicht unmöglich (vgl. insbesondere die Rk. von m-Kresol mit  $\alpha$ -Methylacetessigester, SIMONIS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 47 [1914]. 695; 50 [1917]. 782); doch schienen die Annahmen von SIMONIS nicht genügend geprüft. Vf. stellen fest, daß sie irrig sind, die fraglichen Substanzen haben Formel I u. II. Die Verb. aus Resorcinäthern sind ident. mit den von KOSTANECKI aus Resacetophenonäthern u. Benzaldehyd erhaltenen. (Die Angabe von CLAUD u. HUTH, Journ. prakt. Chem. [2] 53 [1896]. 29, ist bereits von EIJKMAN, C. 1905. I. 814, richtiggestellt.) Das Chalkon aus asymm. o-Xylenolmethyläther u. Zimtsäurechlorid könnte einerseits zu 2-Methoxy-4,5-dimethylbenzoesäure abgebaut, andererseits aus dem Äthyläther des o-Aceto-asymm.-o-xylenols (vgl. AUWERS, BUNDESMANN u. WIENERS, C. 1926. I. 3470) u. Benzaldehyd synthetisiert werden. Unaufgeklärt bleibt die Struktur der von SIMONIS erhaltenen Substanz aus Phenylpropionsäurechlorid u. Resoreindimethyläther, die wegen ihrer Verschiedenheit vom 7-Methoxyflavon als 5-Methoxyflavon (V) angesehen wurde. Vf. konnten an der fraglichen Verb., die sie ohne die von SIMONIS beschriebenen Zwischenstufen direkt bei der erwähnten Rk. erhielten, keine Fluoreszenz feststellen, so daß vielleicht gar kein Flavon vorliegt. — Ob m-Kresol sich bei der SIMONISschen Chromanonsynthese einerseits, der FRIEDL-CRAFTSschen Synthese u. FRIESSchen Verschiebung andererseits stets verschieden verhält, ist noch nicht zu entscheiden. Ob neben den 10% 2,3,5-Trimethylchromanon nicht auch noch 2,3,7-Deriv. aus m-Kresol u.  $\alpha$ -Methylacetessigester entsteht, ist nicht nachgewiesen worden. Bei der Umlagerung des m-Kresolpropionsäureesters durch  $\text{AlCl}_3$  entsteht jedenfalls nur VI, nicht VII. Das Oxim von VII hätte beim Kochen mit HCl etwas vic-Amino-m-kresol geben müssen (vgl. AUWERS, LECHNER u. BUNDESMANN, C. 1925. I. 1188), was auch Oximpräparate aus der Mutterlauge des Vers. nicht taten.



Hingegen wird nach AUWERS (C. 1924. II. 1796) aus *m*-Kresolmethyläther u.  $\alpha$ -Bromisobuttersäurebromid sowohl vic.- wie asymm. ortho-Keton gebildet. — Die Beobachtung, daß Chalkone aus Resorcin- u. asymm. *o*-Xylenoläthern im Gegensatz zu solchen aus *p*-Kresol- u. Hydrochinonäthern mit verd. NaOH keine Flavanone geben, dürfte angesichts der Formeln I u. II kaum durch ster. Gründe zu erklären sein, sondern durch irgendwelche Substitutionsgesetzmäßigkeiten (vgl. AUWERS u. L. ANSCHÜTZ, C. 1921. III. 476).

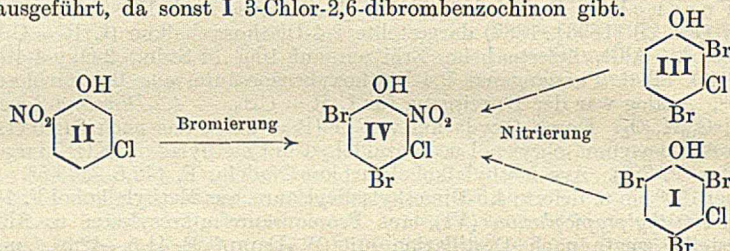


Versuche. Das nach SIMONIS (l. c.), sowie nach KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29 [1896]. 1887) dargestellte 2,4-Diäthoxychalcon (I, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) schmolz bei 90,5°. AlCl<sub>3</sub> lieferte beim Erhitzen auf 105° (4 Stdn.) 2-Oxy-4-äthoxychalcon (F. 104°), alkal. Permanganat 2,4-Diäthoxybenzoesäure, aus Bzl. farblose Schuppen, F. 99°. Analog war der Beweisgang für I, R = CH<sub>3</sub> — 4,5-Dimethyl-2-methoxybenzoesäure, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Durch Oxydation von II (R = CH<sub>3</sub>), das nach SIMONIS (l. c.) oder aus *o*-Aceto-asymm.-*o*-xylenol u. Benzaldehyd mit methylalkoh. KOH dargestellt wurde (aus Lg. F. 78°). Aus Methylalkohol farblose Nadeln, F. 142,5—143,5°. AlCl<sub>3</sub> wirkte erst bei 150° ein u. lieferte 4,5-Dimethylsalicylsäure, aus Methylalkohol F. 197—199°. — 2-Oxy-4-methylpropionophenon (VI), aus Propionsäure-*m*-kresylester u. AlCl<sub>3</sub> bei 130° dargestellt, zeigte nach Destillation mit W.-Dampf F. 41,5—42,5°. *p*-Nitrophenylhydrazon, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus A., Bzl. oder Aceton orangerote Nadeln, F. 204—205°. Das goldgelbe *p*-Nitrophenylhydrazon des 2-Oxy-6-methylpropionophenons schmilzt bei 158 bis 159°, nicht 154—156°, wie früher (C. 1924. II. 1796) angegeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2216—2222. 16/9. 1931. Marburg, Chem. Inst.) BERGMANN.

Richard Stöhr, *Synthese des Thyronamins*. 4-(4'-Methoxyphenoxy)-benzaldehyd (I) nach HARINGTON (C. 1926. II. 245; vgl. hierzu auch ADAMS u. LEVINE, C. 1924. I. 1186 u. ADAMS u. MONTGOMERY, C. 1924. II. 1189), den VI. auch aus 4-(4'-Methoxyphenoxy)-nitrobenzol erhielt, indem er dieses zum Amin reduzierte, nach bekanntem Verf. in das Cyanid überführte u. dieses nach STEPHEN (C. 1926. I. 651) in I umwandelte, kondensiert sich mit Nitromethan in schlechter Ausbeute zu 4-(4'-Methoxyphenoxy)- $\omega$ -nitrostyrol (II), das sich über das Oxim III zum 4-(4'-Methoxyphenoxy)-phenyläthylamin (IV) reduzieren läßt. Durch Kochen mit HJ erhält man in guter Ausbeute Thyronamin (V), das MILLONSches Reagens intensiv rot färbt.

Versuche. 4-(4'-Methoxyphenoxy)-nitrobenzol, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Durch Kondensation von *p*-Bromnitrobenzol mit Hydrochinonmonomethyläther (+ Cu + KOH). Krystalle aus A. F. 110—111°. Ausbeute 46% der Theorie. — 4-(4'-Methoxyphenoxy)-anilin, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Durch Red. des vorigen mittels SnCl<sub>2</sub> + HCl. F. 79°. Ausbeute 60% der Theorie. Chlorhydrat, F. 212°. — 4-(4'-Methoxyphenoxy)-benzoesäurenitril, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Durch Diazotieren des vorhergehenden Chlorhydrats mit Amylnitrit u. Rk. mit CuCN. Krystalle aus A., F. 109°. Ausbeute 45% der Theorie. — 4-(4'-Methoxyphenoxy)-benzaldehyd (I), Umwandlung des vorigen mittels SnCl<sub>2</sub> + HCl in äth. Lsg. über das Additionsprod. des Aldimins mit SnCl<sub>4</sub> in den Aldehyd. F. 60,5°, Ausbeute 70% der Theorie. — 4-(4'-Methoxyphenoxy)- $\omega$ -nitrostyrol, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N (II). Aus I mit CH<sub>3</sub>·NO<sub>2</sub>. Krystalle aus A. F. 79°. Ausbeute 21% der Theorie. — 4-(4'-Methoxyphenoxy)-phenyläthylamin, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (IV). II wird durch Zn-Staub + Eg. u. A. zum Oxim CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CH: NOH (III), das nicht isoliert wurde, reduziert, dieses wiederum durch Na-Amalgam + Eg. u. A. zu IV. Krystalle aus alkoh. HCl. F. des Chlorhydrates 221,5°. Ausbeute 35% der Theorie. — 4-(4'-Oxyphenoxy)-phenyläthylamin (Thyronamin), C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N (V). Aus dem Chlorhydrat von IV durch Kochen mit HJ (D. 1.70). Krystalle aus Bzl., F. 136,5°. Ausbeute 43% der Theorie. (Ztschr. physiol. Chem. 201. 142—48. 28/9. 1931. Innsbruck, Univ.) PANGRITZ.

**Herbert Henry Hodgson und Ernest Walter Smith**, *Der Ersatz des Broms in Bromphenolen durch die Nitrogruppe*. Teil I. *2,4,6-Tribrom-3-nitrophenol und 3-chlorphenol. Einige Fälle von Gruppenwanderung*. Aus älteren Angaben ziehen Vff. den Schluß, daß bei der Nitrierung von Bromphenolen p-ständige Br-Atome leicht durch  $\text{NO}_2$  ersetzt werden; sie treten aber wieder in das Molekül ein, wenn aktivierte Stellen vorhanden sind. Während auch *2,4,6-Tribrom-3-nitrophenol* dieser Regel gehorcht, wird im *3-Chlor-2,4,6-tribromphenol* (I) das 2-ständige Br-Atom durch  $\text{NO}_2$  ersetzt. Gruppenwanderung tritt bei der Bromierung von *5-Chlor-2-nitrophenol* (II) u. der Nitrierung von *3-Chlor-2,4-dibromphenol* (III) ein; in beiden Fällen entsteht *3-Chlor-4,6-dibrom-2-nitrophenol* (IV), dem von HODGSON u. KERSHAW (C. 1930. II. 1534) fälschlich die Konst. eines 3-Chlor-2,4-dibrom-6-nitrophenols zugeschrieben wurde. Der Konst.-Beweis für IV wurde durch Red. u. Überführung in *2,3-Dichlor-4,6-dibromphenol* bzw. *3-Chlor-4,6-dibrom-2-jodphenol* geführt. Letztere sowie *3,6-Dichlor-2,4-dibromphenol*, *3-Chlor-2,4-dibrom-6-jodphenol* u. *3-Chlor-2,6-dibrom-4-jodphenol* wurden zum Vergleich synthetisiert. Die rote Farbe des Na-Salzes von IV spricht ebenfalls für die o-Nitrophenol-Konst. — Das Na-Salz von *3-Chlor-2-nitrophenol* ist leichter l. in W. als dasjenige des *5-Chlor-2-nitrophenols*, was auf die größere ionisierende Kraft (allgemeiner Effekt) des Cl-Atoms in o-Stellung zurückgeführt wird. — Die Nitrierungen wurden mit verschiedenen konz.  $\text{HNO}_3$ , die aber schwächer als die rauchende (D. 1,5) sein muß, ausgeführt, da sonst I 3-Chlor-2,6-dibrombenzochinon gibt.



**Versuche.** *2,6-Dibrom-3,4-dinitrophenol*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}_2$ . Durch Nitrierung von *2,4,6-Tribrom-3-nitrophenol* oder durch Bromierung des *3,4-Dinitrophenols*. F. 142°. Das *3,4-Dinitrophenol* wurde neben dem *2,5-Isomeren* durch Nitrierung von *m-Nitrophenol* in Ggw. von  $\text{NaNO}_2$  erhalten. *2,4-Dibrom-3,6-dinitrophenol*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}_2$ . Durch Bromierung von *2,5-Dinitrophenol*. Nadeln, F. 137°. *3-Chlor-4,6-dibrom-2-nitrophenol*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_3\text{NClBr}_2$  (IV). Durch Nitrierung von *2,4,6-Tribrom-3-chlorphenol*, oder Bromierung von *3-Chlor-2-nitrophenol* sowie *5-Chlor-2-nitrophenol*. Nadeln, F. 90°. Daraus durch Red. mit Na-Hyposulfit *3-Chlor-4,6-dibrom-2-aminophenol* (F. 148°) u. anschließend nach SANDMEYER *2,3-Dichlor-4,6-dibromphenol* (F. 90°) sowie durch Einw. von KJ auf das Diazoniumsalz *3-Chlor-4,6-dibrom-2-jodphenol* (F. 105°). *3-Chlor-2-nitrophenol* wurde nach der Red. nach SANDMEYER in *2,3-Dichlorphenol* u. *3-Chlor-2-jodphenol* verwandelt, letztere schließlich durch Bromierung wiederum in *2,3-Dichlor-4,6-dibrom-* u. *3-Chlor-4,6-dibrom-2-jodphenol* übergeführt. *3,6-Dichlor-2,4-dibromphenol*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{OCl}_2\text{Br}_2$  (F. 98°) sowie *3-Chlor-6-jod-2,4-dibromphenol*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{OClBr}_2\text{J}$  (F. 93°) wurden ganz analog aus *5-Chlor-2-nitrophenol* dargestellt. — *3-Chlor-2,6-dibrom-4-aminophenol*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ONClBr}_2$ . Durch Red. des entsprechenden Nitrophenols. F. 168°. *3-Chlor-2,6-dibrom-4-jodphenol*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{OClBr}_2\text{J}$ . Aus dem vorigen oder durch Red. von *3-Chlor-4-nitrophenol*, Ersatz der  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch J u. Bromierung. F. 102°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2268—72. Sept. Huddersfield, Techn. College.) BERS.

**Eugen Riesz, Rudolf Pollak und Rudolf Zifferer**, *Zur Kenntnis der organischen Schwefel-Stickstoffbindung*. VI. Mitt. (V. vgl. C. 1931. I. 266.) Bei der Bldg. chinoider Verb. durch Oxydation von Arylschwefelarylidien war eine Beteiligung der Nitrogruppe in der vorigen Mitt. für möglich gehalten worden. Neben einer Erweiterung der früheren Oxydationsverss. wurden nunmehr nitrofreie Schwefelarylide herangezogen. Das aus p-Tolylschwefelchlorid (I) u. p-Aminophenol erhaltene Arylid gab bei der Oxydation ein n. Chinonschwefelimin, während das aus I hergestellte Anilid ein der Konst. nach noch nicht aufgeklärtes Prod. lieferte. Der S geht bei der Oxydation nicht in eine höhere Stufe über, u. der Unterschied im Verh. von Sulfaniliden u. Schwefelaniliden beruht auf der verschiedenen Natur des Iminwasserstoffes. Das

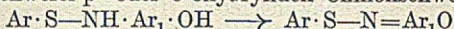
H-Atom könnte in den Sulfaniliden auch nach der Formulierung:  $\text{R} \cdot (\text{OH}) \cdot \text{S} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{R}'$

an O gebunden sein. Dem Benzolkern dürfte eine „lokale, strukturelle“ Bedeutung zukommen, denn daß der aromat. Kern im Basenrest für den Oxydationsverlauf wesentlich ist, zeigte das negative Ergebnis mit 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelmethylamid u. Bis-(4-chlor-2-nitrobenzolsulfonyl)-äthylendiamin. Auch gab das Chlornitrophenylschwefelbenzylamid mit der Gruppierung  $\text{Ar}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Ar}_1$  unter Spaltung ein Disulfid, das auch bei der Oxydation des analogen Anils  $\text{Ar}-\text{S}-\text{N}=\text{CH}\cdot\text{Ar}_1$ , ferner aus dem durch Kondensation von Chlornitrophenylschwefelamid u. Dimethylaminobenzaldehyd hergestellten Anil entstand, das sich gänzlich von dem Kondensationsprod. von 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid (II) u. asymm. Dimethyl-p-phenyldiamin unterscheidet. Hinsichtlich der Bedeutung des aromat. Ringes wurden die oxydierbaren Schwefelarylide mittels Oxydation durch  $\text{PbO}_2$  in Ä. oder Bzl. nach H. LECHER u. Mitarbeitern (C. 1925. I. 1599) geprüft. Hierbei sollte eine als Radikalbildung zu deutende Farbrk. eintreten, was auch für die früher erhaltenen Schwefelanilide des p-Chloranilins u. p-Toluidins, nicht aber für die aus II u. Mesidin (vgl. C. 1930. I. 220) bzw. o-Brom-m-xylinid zutraf. Dieses Verh. spricht dafür, daß gewisse Stellen im aromat. Basenrest unbesetzt sein müssen u. daß sich der aromat. Ring strukturell beteiligt. Einer solchen Beteiligung würde z. B. die früher schon aufgestellte Phenazinformulierung entsprechen. Es werden eine Reihe von Schemata aufgestellt für eine durch gegenseitige Bindung symm. oder asymm. erfolgende Kondensation der gemäß der Annahme von LECHER auftretenden Radikale. Der Vers., in der mittels  $\text{PbO}_2$  rotgefärbten äth. Lsg. von Chlornitrophenylschwefelanilid vorhandene freie Valenzen durch Diazomethan abzufangen, führte zwar zu Entfärbung, gab aber nur Ausgangsmaterial zurück. Anhangsweise werden noch Verss. zur direkten Synthese von Schwefelarylid-Oxydationsprod. mitgeteilt.

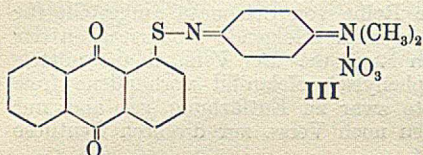
Versuche. 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-4'-anilidophenylamid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3\text{ClS}$ . Aus II u. p-Aminodiphenylamin. Rötlichbraune Krystalle aus Bzn., F. 104°. Gibt bei der Oxydation mit Bichromat in Eg. 1-(4'-Chlor-2'-nitrophenylschwefel)-4-phenylchinondiimid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3\text{ClS}$ , F. 148—150°. — 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-2'-anilidophenylamid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3\text{ClS}$ . Aus II u. o-Aminodiphenylamin. Rote Blättchen aus Bzl.-Bzn. (2:1), F. 122°. Gibt bei Oxydation das rotbraune 1-(4'-Chlor-2'-nitrophenylschwefel)-2-phenylchinondiimid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3\text{ClS}$ , F. 140—142°. — 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-4'-methanolanilid,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{ClS}$ . Aus II u. p-Aminobenzylalkohol. Rötlichgelbe Krystalle aus Bzl.-Bzn., F. 154°. Lieferte bei der Oxydation wohl infolge Aufspaltung ein braunschwarzes Pulver. — Das nach H. LECHER (C. 1925. I. 1597) aus I dargestellte p-Tolylschwefelanilid gab bei der Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  Verb.  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2$ , braunes Pulver, F. 187—190°. — 4-Methylphenylschwefel-4'-oxyanilid,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ONS}$ . Aus I u. p-Aminophenol. Rotgefärbte Krystalle aus Bzn., F. 68°. Gibt p-Tolylchinonschwefelimin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ONS}$ , F. 104°. — 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelmethylamid,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{ClS}$ . Aus II u. Methylamin. Gelbe Nadeln aus Bzn., F. 74°. — Bis-(4-chlor-2-nitrobenzolsulfonyl)-äthylendiamin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_2\text{S}_2$ . Aus II u. Äthylendiamin. Gelbe Nadeln aus Bzl.-Bzn. (1:1), F. 185—186°. Oxydationsverss. mit diesem, dem vorigen u. folgenden, von ABDERHALDEN u. RIESZ (C. 1931. I. 793) dargestellten Verb. erfolglos: Nitrophenylschwefelglycinäthylester, Nitrophenylschwefel-d,l-leucinäthylester, Chlornitrophenylschwefel-d,l-leucylglycin, Chlornitrophenylschwefel-d,l-leucylglycinmethylester. — 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelbenzylamid,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{ClS}$ . Aus II u. Benzylamin. Gelbe Krystalle aus Bzn., F. 104°. Gibt bei energ. Oxydation 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenylsulfid, das auch aus 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelanil (ZINCKE, C. 1919. I. 25) u. 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-4'-dimethylamidoanil,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{ClS}$  (aus 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelamid u. p-Dimethylaminobenzaldehyd, rote Nadeln, aus Bzn., F. 157°) entsteht. — 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-2',4'-dimethyl-6'-bromanilid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{ClBrS}$ . Aus II u. 2,4-Dimethyl-6-bromanilin. Gelbe Nadeln, aus PAe., F. 157°. Kein faßbares Oxydationsprod. — 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-4'-acetylanilid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{ClS}$ . Aus II u. p-Aminoacetophenon. Gelborangefarbene Krystalle, aus A. F. 196°. Kein Oxydationsprod. — 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenylschwefelimin, aus Chlornitrophenylschwefelamid u. Pikrylchlorid, (mit u. ohne Zusatz von Natriumacetat) — N bleibt hier am S haften —, ident. mit dem nach ZINCKE, l. c., hergestellten Prod. — Die Verss., durch Kondensation von Bis-(4-chlornitrobenzolsulfonyl)-1,2-diaminobenzol mit Brenzcatechin einen der Phenazinformel entsprechenden u. aus 2,2'-Dinitrodiphenylsulfoxid u. Anilin ein der Disulfidformulierung entsprechenden Körper darzustellen, mißlang. Die im letzteren Falle zu erwartende Verb. wurde als Oxydationsprod.

$C_{24}H_{18}O_4N_4S_2$  (F. 190°) aus 2-Nitrophenylschwefelanilid erhalten. — *1-Amino-2-(4'-methylbenzolsulfonyl)-aminobenzol*,  $C_{13}H_{14}O_2N_2S$ . Aus o-Phenyldiamin u. p-Toluolsulfochlorid, F. 114°. Daraus durch Diazotierung *4-Methylbenzolsulfonyl-1',2'-phenylen-diazimid*,  $C_{13}H_{11}O_2N_3S$ , F. 133°. (Monatsh. Chem. 58. 147—69. Aug. 1931. Wien, Lab. f. chem. Techn. d. Univ.)  
HELLRIEGEL.

**Rudolf Pollak, Eugen Riesz und Josef Riesz**, *Zur Kenntnis der organischen Schwefel-Stickstoffbindung*. VII. Mitt. (VI. vgl. vorst. Ref.) Der Schluß, daß bei der Oxydation aus Arylschwefel-p- oder o-oxyarylidene Chinonschwefelimine nach



entstehen, wird durch direkte Synthesen von Chinonchlorimiden u. Mercaptanen nach  $ArSH + Cl \cdot N=Ar_1=O \longrightarrow ArS-N=Ar_1=O + HCl$  bewiesen. Die Rk. geht glatt, ist allgemeiner Anwendung fähig u. macht weitere neue Chinonschwefelimine zugänglich. Das aus 1-Anthrachinonschwefelbromid (I) u. asymm. Dimethyl-p-phenyldiamin (II) hergestellte *1-Dimethylamino-4-(1'-anthrachinonylsulfonyl)-aminobenzol* (V) gibt ein Oxydationsprod. III, das als bas. Farbstoff Wolle u. tannierte Baumwolle rot anfärbt. V ist ebensowenig wie III infolge Spaltbarkeit der S—N-Bindung durch Alkali als Küpenfarbstoff zu verwenden.

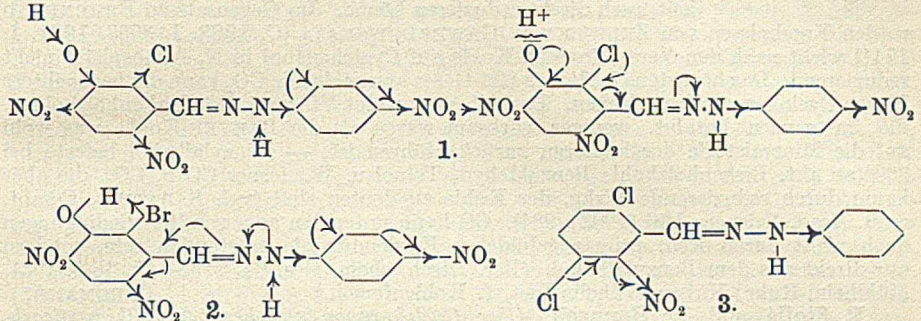


Versuche. *4-Chlor-2-nitrophenylchinonschwefelimin*. Aus 4-Chlor-2-nitrophenylmercaptan u. Chinonchlorimid (IV). Rötlich-braune Krystalle, aus Eg., F. 194°. — *p-Tolylchinonschwefelimin*. Aus p-Tolylmercaptan u. IV. Rötliche Krystalle, aus Bzn. F. 104°. *β-Naphthylchinonschwefelimin*,  $C_{16}H_{11}ONS$ .

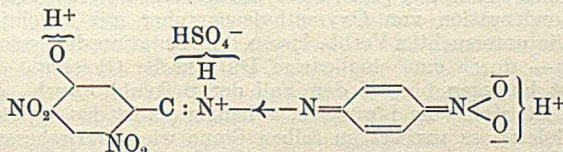
Aus β-Thionaphthol u. IV. Aus Eg. F. 128°. — *4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenylsulfid*, F. 212°, bildete sich aus 2 Äquivalenten Chlornitrophenylmercaptan u. 1 Äquivalent Chinondichloridiimid, sowie aus dem Mercaptan u. 4,4'-Diphenochinondichloridiimid. *α-Anthrachinonylschwefelanilid* (FRIES u. SCHÜRMAN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 52. [1919], 2177) gab nach der Verkopfung mit alkal. Hydrosulfid u. folgender Oxydation die bimolekulare Verb.  $C_{40}H_{24}O_4N_2S_2$ . — *1-Dimethylamino-4-(1'-anthrachinonylsulfonyl)-aminobenzol*,  $C_{22}H_{18}O_2N_2S$ . Aus I u. II. Braune Nadeln, aus Bzl.-Bzn. F. 196°. Gibt bei der Oxydation mit  $HNO_3$  III,  $C_{22}H_{17}O_5N_3S$ , aus W. rote Nadeln, F. 177°. (Monatsh. Chem. 58. 170—75. Aug. 1931. Wien, Lab. f. chem. Techn. d. Univ.)  
HELLRIEGEL.

**Herbert Henry Hodgson und Ernest Walter Smith**, *Die Farbreaktionen gewisser Chlor- und Bromnitro-3-oxybenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazone mit alkoholischer Alkalilauge und konzentrierter Schwefelsäure. Eine elektronentheoretische Deutung*. HODGSON u. BEARD (C. 1926. II. 2569) hatten festgestellt, daß 6-Chlor-2,4-dinitro-3-oxybenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon mit NaOH tiefblau wird, während die 2-Chlor-4,6-dinitroverb. nur beim Erwärmen allmählich scharlachfarben wird. Letztere ähnelt in dieser Ausnahmestellung dem 2,5-Dichlor-6-nitrobenzaldehydphenylhydrazon, das CHATTAWAY u. CLEMO (C. 1924. I. 650) als einzige Ausnahme ihrer Regel fanden, nach der  $NO_2$  in o- u. p- zum  $-CH-$  solcher Aldehydphenylhydrazone, die sich von primären Hydrazinen ableiten, das Eintreten einer Farbkr. bedingen. Für diese Farbkr. mit KOH u. die mit  $H_2SO_4$  eintretende versuchen Vff. eine elektronentheoret. Deutung, die auf der Auffassung beruht, daß die intensive Farbe durch Abionisation des Iminowasserstoffs bedingt ist. Sie haben folgende Farbkrk. festgestellt: an den p-Nitrophenylhydrazonen von 3-Oxybenzaldehyd mit alkoh. KOH tief magentafarben (mit konz.  $H_2SO_4$  orangegelb), 2-Nitro-3-oxybenzaldehyd magentablau ( $H_2SO_4$  keine), 4-Nitro-3-oxybenzaldehyd purpurfarben (orangegelb), 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd purpurrot (orange), 2,6-Dinitro-3-oxybenzaldehyd purpurfarben (ambrafarben), 4,6-Dinitro-3-oxybenzaldehyd blaurot (orangerot), 2,4,6-Trinitro-3-oxybenzaldehyd blaugrün, 2-Brom-3-oxybenzaldehyd magentafarben (ambrafarben), 2-Brom-4-nitro-3-oxybenzaldehyd blauviolett (orange), 2-Chlor-4-nitro-3-oxybenzaldehyd violett, 2-Brom-6-nitro-3-oxybenzaldehyd hellrot (keine), Chlorverb. weinrot, 4-Brom-2-nitro-3-oxybenzaldehyd purpurfarben (gelbbraun), Chlorverb. purpurfarben, 4-Brom-6-nitro-3-oxybenzaldehyd purpurfarben (ambrafarben), Chlorverb. purpurrot, 6-Brom-4-nitro-3-oxybenzaldehyd blau (rot), Chlorverb. violett, 6-Chlor-2-nitro-3-oxybenzaldehyd leuchtend rot, 2-Brom-4,6-dinitro-3-oxybenzaldehyd blauviolett (hellgelb), Chlorverb. keine, 4-Brom-2,6-dinitro-3-oxybenzaldehyd violett (ambrafarben), Chlorverb. weinfarben, 6-Brom-2,4-dinitro-3-oxybenzaldehyd blaugrün (rot), Chlorverb. tiefblau, 2,4-Dibrom-6-nitro-3-oxybenzaldehyd rot

(ambrafarben), *Chlorverb.* rot, 2,6-Dibrom-4-nitro-3-oxybenzaldehyd purpurbraun (gelbbraun), *Chlorverb.* weinfarben, 4,6-Dibrom-2-nitro-3-oxybenzaldehyd purpurfarben (ambrafarben). — Nach der von Vff. gegebenen Erklärung beeinflusst jeder Substituent die Ionisation des H-Atoms in dem alkal. Medium. Im 2-Chlor-4,6-dinitro-3-oxybenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon beispielsweise ist durch die NO<sub>2</sub>-Gruppen auf der Aldehydseite die Ionisation des Hydroxyl-H stark erleichtert. Dadurch wird das C-Atom, an dem die Aldehydgruppe sitzt, „anionoid“ u. verhindert so die Ionisation des Imin-H (keine Farbrk.) gemäß dem Schema 1:

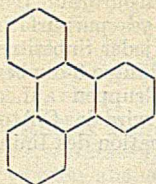


In der entsprechenden Bromverb. ist die Ionisation des Hydroxyls durch das Brom herabgedrückt, das außerdem leichter sich an das OH koordinativ bindet. So wird der alternierende Effekt der NO<sub>2</sub>-Gruppe wirksam u. das C-Atom, an dem die Aldehydgruppe sitzt, „kationoid“, was ebenso wie das NO<sub>2</sub> im Hydrazinteil die Ionisation erleichtert (blauviolette Farbrk.) (Schema 2). In analoger Weise lassen sich alle anderen Farbrk. erklären, z. B. das Ausbleiben von Farbe beim 2,5-Dichlor-6-nitrobenzaldehydphenylhydrazon von CHATTAWAY u. CLEMO nach dem Schema 3. so, daß die Nitrogruppe durch das benachbarte Chlor koordinativ abgesätt. wird. Da außerdem das andere Chloratom die Wrkg. des Alkalis aufnimmt, ist die Ionisation des Iminwasserstoffs nicht erleichtert. — Tieferen Farbrk. mit Alkali (blau) gehen stets tiefere mit Schwefelsäure (rot) parallel. Die Ionisation des Imin-H ist jetzt bestimmt durch die Salzbdg. an der C=N-Doppelbindung u. diese durch den resultierenden Effekt der Substituenten auf der Aldehydseite. Der Unterschied zwischen 2,6- u. 4,6-Dinitro-3-oxybenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon (ambrafarben u. orangerot) ist so zu deuten, daß ersterenfalls die beiden NO<sub>2</sub>-Gruppen Salzbdg. an der C=N-Bindung verhindern, letzterenfalls die Ionisation des OH das Stickstoffatom der C=N-Bindung zur Salzbdg. aktiviert, wodurch das Iminowasserstoffatom abgestoßen wird u. das chinoid System:



entsteht. Nur die Annahme dieser Umlagerung macht es verständlich, daß die p-Bromphenylhydrazone von 2,4,6-Trinitro- u. 2,6-Dinitro-3-oxybenzaldehyd u. 4,6-Dinitro-3-methoxybenzaldehyd sowie das m-Nitrophenylhydrazon des 6-Nitro-3-oxybenzaldehyds mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> keine Farbrk. geben, während beim 2,5-Dichlor-3-nitrobenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon eine solche (orange-gelb) wieder auftritt. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. Transact. 358—60. 18/9. 1931. Huddersfield, Techn. Coll.) BERGMANN.

**Th. Bahr,** *Über katalytische Reaktionen des Cyclohexanols an aktiver Kohle.* Bei 250—300° wirkt Adsorptionskohle BAEYER auf Cyclohexanol (im N<sub>2</sub>-Strom) wesentlich dehydratisierend (zu Cyclohexen); nebenher wird durch Dehydrierung H<sub>2</sub>, Cyclohexanon u. wenig Phenol gebildet, ferner Cyclohexan, wohl als sekundäres Prod. aus Cyclohexen u. naszierendem H<sub>2</sub> oder auch aus molekularem H<sub>2</sub>, der, wie Vf. zeigt, bei Ggw. von Kohle Cyclohexen in geringem Maße hydrieren kann. — Bei 350—400° oder nach längerer Verwendung wirkt die Kohle vor allem dehydrierend u. liefert Cyclohexanon u. Phenol, ferner höhersd. Kondensationsprodd., u. zwar Diphenyläther u. Triphenylen



(nebenst. Formel), letzteres in bekannter Weise aus Cyclohexanon durch Kondensation zu Dodekahydrotriphenylen u. Dehydrierung entstanden. Phenol gibt bei 300—400° über akt. Kohle Diphenyläther u. Biphenylenoxyd, doch setzt Kohle nur 9% des Phenols um, ist also weit weniger wirksam als Thoriumoxyd nach SABATIER u. MAILHE (Compt. rend. Acad. Sciences 151 [1910]. 492). — Vf. diskutiert die von EHRENFELD (Journ. prakt. Chem. [2] 67. [1903]. 59) bejahte Frage, ob Kohle außer ihrer katalyt. Wirksamkeit auch direkt reduzieren könne. Im Gegensatz zu EHRENFELD

u. den Ergebnissen von ZELINSKY u. GAWERDOWSKAJA (C. 1928. I. 3063. 1931. I. 1741) wirkt nach den Verss. des Vfs. Kohle auf Cyclohexanol in N<sub>2</sub>-Atmosphäre nicht reduzierend. Das höchstens 0,8% des Rk.-Gases ausmachende CO<sub>2</sub> kann die beobachtete Menge Cyclohexanon nicht decken. Deshalb verwendet Vf. zwei akt. Birkenholzkohlen, die im ganzen katalyt. weniger wirksam waren als die BAEYER-Kohle, was wohl auf die Mineralstoffe der letzteren zurückzuführen ist. — Benzylalkohol lieferte bei 300° an akt. Birkenholzkohle Benzaldehyd, Toluol u. W., ferner CO u. CO<sub>2</sub>, die aber kaum durch reduzierende Wrkg. der Kohle zu deuten sind (vgl. SABATIER, Compt. rend. Acad. Sciences 136 [1903]. 984). CO kann unter den angewandten Bedingungen auch nicht durch Red. primär gebildeten Kohlendioxyds entstanden sein, sondern nur direkt aus dem Benzylalkohol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2258—65. 16/9. 1931. Mühlheim-Ruhr, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Kohlenforsch.) BERGMANN.

**R. Stollé** und **Fr. Hanusch**, Über Cyclohexanon-[cyclohexylphenylthiosemicarbazon]. (Vgl. C. 1930. II. 2523.) Das bei der Darst. des Dicyclohexyl-1,2-phenyl-4-thiosemicarbazids (F. 129<sup>o</sup>) in einigen Fällen erhaltene höher schmelzende Prod. erwies sich als Cyclohexanon-[cyclohexylphenylthiosemicarbazon], C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>S (I), F. 157<sup>o</sup>. Entstanden ist dieses Prod. dadurch, daß ein Teil des gegen Luftsauerstoff sehr empfindlichen *symm.* Dicyclohexylhydrazins als Peroxyd (vgl. HARKINS, LOCHTE, C. 1924. I. 2116) mit Phenylsenföf unter Sauerstoffabspaltung reagiert hat. Das Prod. wurde auch aus Cyclohexanoncyclohexylhydrazon mit Phenylsenföf erhalten. F. 157<sup>o</sup>. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1979—80. 16/9. 1931. Heidelberg, Univ.) FIEDLER.

**Bawa Kartar Singh, Bhutnath Bhaduri** und **Taraprosad Barat**, Untersuchungen über die Abhängigkeit des optischen Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution. 12. Mitt. Die Rotationsdispersion stereoisomerer Anilino-, Toluidino- und Naphthylaminomethylencampher. (11. vgl. C. 1931. II. 2006.) α-Naphthylaminomethylencampher existiert in zwei dimorphen Formen. Auch der für p-Toluidino- u. Anilinomethylencampher beobachtete Schmelzpunkt, der niedriger liegt als der von BISHOP, CLAISEN u. SINCLAIR (LIEBIGS Ann. 281 [1894]. 359) angegebene, ist vielleicht durch Dimorphie zu erklären. Kondensation von Oxymethylencampher mit o-Toluidin lieferte kein krist. Prod. — Die untersuchten Verbb. lassen ihre Rotationsdispersion — unabhängig vom Lösungsm. — durch eine eingliedrige DRUDESche Gleichung darstellen:  $[\alpha] = k/\lambda^2 - \lambda_0^2$ .  $\lambda_0$  ist hingegen bis auf den Fall der p-Toluidinverb., deren  $\lambda_0$  in Chlf. u. Pyridin ident. ist, stets vom Lösungsm. abhängig (es ist das hypothet. Absorptionsband im Ultraviolett); es variiert im selben Sinne wie die Drehung u. die DE. des Lösungsm. für Anilino- u. p-Toluidinverb.; in den übrigen Fällen ergibt sich nur die Gesetzmäßigkeit, daß es in Bzl. am kleinsten ist. Das spezif. Drehvermögen für die Hg-Linie 5461 nimmt ab in der Reihe Methylalkohol-A.-Aceton-Pyridin-Chlf.-Bzl., nur ist für die Naphthylverb. die Reihenfolge zwischen Pyridin u. Chlf., für die m-Toluidinverb. die zwischen Aceton u. A. umgedreht; die Reihe ist die der DEE. Bei anderen Wellenlängen bleibt die Ordnung die gleiche, nur bei der Naphthylverb. überschneiden sich Pyridin u. Chlf. — In Bzl., Chlf. u. Methylalkohol sinkt das Drehvermögen von der Anilino- über die p- zur m-Toluidinverb., in A., Aceton u. Pyridin über die m- zur p-Verb. Beides ist mit den üblichen Theorien nicht im Einklang; ähnliches gilt auch für α- u. β-Naphthylaminomethylencampher. Der Vergleich der Anilinoverb. mit den Phenylderiv. von Imino- u. Aminocampher sowie mit Campherchinonphenylhydrazon zeigt die stark exaltierende Wrkg. einer Phenylgruppe in direkter Bindung an die C=N-Gruppe auf die Drehung ·CH— u. —N— sind für die Drehung fast gleichwertig. Von 297 Ablesungen sind nur in 4 Fällen die Drehungen von (+)- u. (—)-Form nicht innerhalb der Fehlergrenzen der Ablesung (0,02—0,03°) gleich;

die größte Abweichung von 0,035 wurde für die (+)-Naphthylaminoverb. in A. bei der Wellenlänge 5780 beobachtet. — Da die von p-Toluidino- u.  $\beta$ -Naphthylaminoverbb. höher schmelzen als die opt. Antipoden, sind sie wirkliche Verb., keine Gemische.

**Versuche.** *Anilinomethylen-(+)-campher* u. *Anilinomethylen-(—)-campher* schmelzen bei 156—160° (nicht 167—170°, s. oben), die rac. Verb. schm. bei 135—136°. — *m-Toluidinomethylen-(+)-campher*,  $C_{18}H_{23}ON$ . Aus m-Toluidin in Eg. u. (+)-Oxymethylencampher in Methylalkohol. Aus A. farblose Tafeln, F. 149—150°. (—)-Verb. analog, rac. Verb., F. 120°. — *p-Toluidino-(+)-methylenecampher* schmolz bei 179—180° (nicht 188—189°, s. oben); (—)-Verb. analog; rac. Verb., hellgelbe Nadeln, F. 186°. —  $\alpha$ -Naphthylaminomethylen-(+)-campher,  $C_{21}H_{23}ON$ . Aus den Komponenten wie oben beim Köhlen der Lsg. u. Reiben. Hellgelb, F. 152—154°. Aus Methylalkohol die  $\beta$ -Form, rechtwinklige Tafeln, F. 76—78°. Die Umwandlung  $\beta \rightarrow \alpha$  gelingt nicht. Von der (—)-Verb. wurden ebenfalls zwei Formen isoliert, auch von der rac. Verb., F. 140—142° bzw. 88—90°. —  $\beta$ -Naphthylaminomethylen-(+)-campher,  $C_{21}H_{23}ON$ , wurde nach POPE u. READ (Journ. chem. Soc., London **95** [1909]. 171) dargestellt. F. 184—187°. (—)-Verb. analog, rac. Verb., F. 187—189°. — Von den in 36 Tabellen niedergelegten Rotationsdispersionsmessungen ist bemerkenswert, daß Anilinomethylencampher in Bzl. m- u. p-Toluidinomethylencampher,  $\alpha$ - u. in geringem Maße auch die  $\beta$ -Naphthylverb. im gleichen Lösungsm., ferner die p-Toluidinoverb. in Chlf. u. Methylalkohol, endlich die  $\beta$ -Naphthylaminoverb. in Chlf. Mutarotation zeigen. (Journ. Indian chem. Soc. **8**. 345—71. Juni 1931. Cuttack, Ravenshaw College.) BERGM.

#### B. Arends, Über Lichtabsorption und Komplexbildung bei ungesättigten Verbindungen.

Es werden quantitative Extinktionsmessungen in der Stilben- u. Zimtsäurereihe ausgeführt u. in Kurven, die die Abhängigkeit der Molarextinktionen von der Wellenlänge  $\lambda$  darstellen, graph. niedergelegt. Im Anschluß daran wurden die Zerfallskonstanten der Komplexe einiger Stilbene mit Trinitrophenol bestimmt. — Gegenüber Stilben zeigt  $\alpha$ -Methylstilben (*trans*) in A. eine Verschiebung der Absorption nach kürzeren Wellen, die beim Absorptionsmaximum etwa 220 Å beträgt. Noch größeren hypsochromen Effekt ergibt der Eintritt einer zweiten  $CH_3$ -Gruppe ins Mol. beim  $\alpha,\beta$ -Dimethylstilben (*trans*) (gemessen in A.). Beim  $\alpha$ -Phenylstilben in Chlf. hat das Maximum der Absorption gegenüber Stilben in Chlf. eine geringe Verschiebung nach Rot erlitten. Noch mehr ins langwellige Gebiet des Spektrums wird der Absorptionsverlauf durch Einführung einer weiteren  $C_6H_5$ -Gruppe, also in Tetraphenyläthylen (in Chlf.) verlegt. Zum Vergleich wurde festgestellt, daß beim  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetraphenyläthan (in Chlf.) die Absorptionskurve nach bedeutend kürzeren Wellen verschoben ist. Letzterem gegenüber weist Tetraphenyläthylendichlorid eine äußerst starke Rotverschiebung auf. — Beim *p*-Methylstilben (in A.) ist gegenüber dem Stilben nur eine geringe Verschiebung der Absorption nach langen Wellen von etwa 40—50 Å eingetreten. *cis*-Dichlorstilben (F. 143°) u. *cis*-Dibromstilben (F. 203°) zeigen in A. größere Durchlässigkeit als Stilben, ohne daß sich eine ausgesprochene selektive Absorption beobachten läßt. Der Kurvenverlauf wird diskutiert, aus dem sich bei der Dichlorverb. ein Hypsochromeffekt erkennen läßt. — Bei Zimtsäure in A. ist gegenüber Stilben das Absorptionsmaximum um etwa 260 Å nach kurzen Wellen hin verschoben. Weiterhin wurde die Absorption von Hydrozimtsäure u.  $\alpha,\beta$ -Dichlorhydrozimtsäure in A. gemessen. — Gegenüber (*trans*-)Stilben ist beim fl. *Isostilben* (*cis*-Stilben) in A. eine Verschiebung der Absorption um 160 Å nach kurzen Wellen eingetreten. Geringer sind die in  $CH_3OH$  gemessenen Unterschiede in der Absorption zwischen Zimtsäure (*trans*) u. *Allozimtsäure* (*cis*). Wie beim vorigen Stereoisomerenpaar zeigt die *cis*-Verb. eine deutliche Verbreiterung des Absorptionsbandes. In methylalkoh. Lsg. absorbiert die *trans*-Dibromzimtsäure,  $C_6H_5 \cdot CBr \cdot CBr \cdot CO_2H$ , F. 136°, schwächer als die stereoisomere *cis*-Säure, F. 100°. Auch bei der *cis*- (F. 121°) u. *trans*-Dichlorzimtsäure (F. 100°) absorbiert die *cis*-Form stärker. — Auf den beim System Stilben,  $\alpha$ -Methyl- u.  $\alpha,\beta$ -Dimethylstilben besonders deutlich hervortretenden Hypsochromeffekt sowie die Verbreiterung der Absorptionsbande durch Einführung von Substituenten in die Seitenkette wird besonders eingegangen.

Die Farben der folgenden Komplexe von Stilbenen mit *Pikrinsäure* sind denen der entsprechenden Trinitrobenzolverbb. (LEY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **50** [1917]. 243) ganz analog. Die Berechnung der Zerfallskonstanten des intensiv gelben Pikrats von Stilben, des orangefelben Pikrats von *p*-Methylstilben, des intensiv gelben Pikrats von *p*-Chlorstilben u. des hellgelben Pikrats von  $\alpha$ -Methylstilben wurde auf 2 Wegen vorgenommen u. zwar 1. durch Messung der Löslichkeitsveränderungen in Chlf. bei

17,5<sup>o</sup> u. 2. an Hand photometr. Bestst. der Konz. in homogenen Systemen. Bei Löslichkeitsverss. mit  $\alpha$ -Methylstilben bzw.  $\alpha$ -Phenylstilben wurde eine Löslichkeitsverminderung der Pikrinsäure in Chlf. festgestellt. Das Pikrat des Phenylstilbens ist hellgelb, die Pikrate des *Dichlor-* u. *Dibromstilbens* sowie des *Tetraphenyläthylens* sind fast farblos. Dibenzyl hat keinen störenden Einfluß auf die Löslichkeit der Pikrinsäure, während *Zimtsäureäthylester* die Löslichkeit der Pikrinsäure in Chlf. erhöht. — Aus den photometr. Messungen obiger 4 Komplexe wurden deren Molarextinktionen errechnet, die einen Überblick über deren Farbtiefe geben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1936—51. 16/9. 1931. Münster, Univ.)

BERLE.

**Tadae Shōno, Kango Kizawa und Takashi Doha**, *Über die Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden*. XVI. *Isolierung und Identifizierung von o,p'-Dioxydiphenylmethan*. (XV. vgl. C. 1930. I. 1775.) Vff. haben gleiche Mengen Phenol u. 35<sup>o</sup>/<sub>10</sub>g. Formalin 50—60 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, ausgeäthert, Ä. verdampft, mit Dampf dest., Rückstand h. filtriert. Ausfallende Krystalle bestanden aus viel 4,4'-Dioxydiphenylmethan u. wenig Saligenin. Mutterlauge lieferte nach Einengen 2,4'-Dioxydiphenylmethan, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, Nadeln aus W., F. 117—118<sup>o</sup>. *Diacylderiv.*, aus Eg. Schüppchen, F. 69—70<sup>o</sup>. *Dibenzoylderiv.*, aus A. Schuppen, F. 113—114<sup>o</sup>. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **34**, 262 B—63 B. Aug. 1931. Osaka, Munic. Industr. Res. Lab.)

LINDENBAUM.

**Clifford William Gibby und William Alexander Waters**, *Ein Fall eines anscheinend isothermen Mischmelzpunktes*. Nach WATERS (C. 1929. II. 2558) gibt 3-Brom-5-jod-4-aminobenzophenon (I) (F. 148<sup>o</sup>) mit 3,5-Dibrom-4-aminobenzophenon (II) (F. 148<sup>o</sup>) keine F.-Depression. Wegen der Wichtigkeit der F.-Depression für organ. Unterss. wurde der einzigartige Fall durch Aufnahme des F.-Diagrammes aufgeklärt. Die FF. wurden neu ermittelt; I schm. bei 146,0<sup>o</sup> (korr.), II bei 145,9<sup>o</sup> (korr.). Die größte feststellbare Depression beträgt 1<sup>o</sup>; wahrscheinlich ist dies durch Bldg. einer kontinuierlichen Mischkrystallreihe zu erklären. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2151—52. S. Durham, Univ.)

OSTERTAG.

**Sanford S. Jenkins**, *Struktur und einige Derivate des p-Dimethylamino-p-chlorbenzoin*. (Vgl. C. 1931. I. 1107.) p-Dimethylaminomandelsäureamid gibt mit p-Chlorphenyl-MgCl *p-Dimethylamino- $\alpha$ -oxybenzyl-p'-chlorphenylketon* ( $\alpha$ -p-Dimethylamino-p'-chlorbenzoin), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHOHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (I), F. 104,5<sup>o</sup>. Das  $\beta$ -Isomere, *p-Chlor- $\alpha$ -oxybenzyl-p'-dimethylaminophenylketon*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO·CHOHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (II), F. 128<sup>o</sup>, entsteht aus p-Chlormandelaldehyd u. p-Dimethylaminophenyl-MgBr. Bei der Oxydation mit FEHLINGScher Lsg. geben beide dasselbe *p-Dimethylamino-p'-chlorbenzyl*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (III), F. 144,5<sup>o</sup>. III bildet sich in gleicher Weise aus dem Benzoin aus p-Dimethylaminobenzaldehyd u. p-Chlorbenzaldehyd (vgl. STAUDINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46** [1913]. 3538), das mit II ident. ist, wie die F.-Kontrolle zeigte. Unter der Einw. von alkoh. KCN geht I in II über. Bei der Red. mit Sn u. HCl liefert I das  $\alpha$ -p-Dimethylamino-p'-chlordesoxybenzoin (*p-Dimethylaminobenzyl-p-chlorphenylketon*), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (IV), F. 140<sup>o</sup>, II entsprechend  $\beta$ -p-Dimethylamino-p'-chlordesoxybenzoin (*p-Chlorbenzyl-p'-dimethylaminophenylketon*), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (V), F. 170<sup>o</sup>, neben IV. IV u. V lassen sich in saurer Lsg. leicht trennen. Mit Na-Amalgam gibt II *p-Dimethylamino-p'-chlorhydrobenzoin*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CHOH·CHOH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (VI), F. 180<sup>o</sup>, das mit Eg.-HCl W. abspaltet u. in IV übergeht. Die Desoxybenzoine IV u. V geben 2 *Oxime*, F. 150,5<sup>o</sup> bzw. 152<sup>o</sup>, bei der Darst. des ersteren bildet sich nebenbei *p-Dimethylamino-p'-chlorstilben* (VII) (F. 229<sup>o</sup>). Die Struktur von V ergibt sich aus der Red. mit Na-Amalgam, wobei *p-Chlorbenzyl-p'-dimethylaminophenylcarbinol* (VIII), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CHOH·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl, F. 112<sup>o</sup>, gebildet wird, das auch mit p-Chlorbenzyl-MgBr u. p-Chlorbenzyl-p'-dimethylaminophenylcarbinol erhalten wird. Eg.-HCl dehydratisiert VIII zu VII. Dieses entsteht ebenso aus dem IV entsprechenden Carbinol, das aber nicht isoliert wurde. Sämtliche FF. sind korr. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 3115—22. Aug. 1931. Baltimore, Johns Hopkins Univ.)

HELLRIEGEL.

**Donald Holroyde Hey**, *Einige vom Diphenyl-4-aldehyd abstammende Säuren*. Der nach einer verbesserten Methode dargestellte *Diphenyl-4-aldehyd* (I) wird durch KMnO<sub>4</sub> zur entsprechenden Säure oxydiert u. liefert nach PERKIN *Diphenyl-4-acrylsäure* (II) neben *p-Phenylbenzylidendiacetat*. Letzteres entsteht auch aus I mit Acetanhydrid + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. II ging mit Br in  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -4-diphenylpropionsäure, diese durch KOH in *Diphenyl-4-propionsäure* über. Kondensation von I mit Malonsäure liefert *p-Phenylbenzylidenmalonsäure*, die sich zu II decarboxylieren läßt,



**Versuche.** *Diphenyl-4-aldehyd.* Durch Einleiten eines trockenen Gemisches von CO + HCl in eine Lsg. von Diphenyl in Bzl. in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  + CuCl bei 35—40° unter Röhren. Nach der Reinigung über die Bisulfatverb. wurden schwach gelbe Nadeln erhalten. F. 60°. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ . F. 239°. *Diphenyl-4-carbonsäure*, F. 224—225°. *Diphenyl-4-acrylsäure*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Nadeln, F. 223—224°. *Äthylester*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Prismen, F. 87°. *p-Phenylbenzylidenacetat*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Platten, F. 131°. —  $\alpha, \beta$ -*Dibrom- $\beta$ -4-diphenylpropionsäure*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}_2$ . F. 196—197° (Zers.). *Äthylester*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2$ . F. 123°. —  $\alpha$ -*Bromdiphenyl-4-acrylsäure* (?),  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$ . Bei unzureichendem Kochen des vorigen mit alkoh. KOH. F. 158—165°. *Diphenyl-4-propionsäure*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Prismen, F. 175—176°. *p-Phenylbenzylidenmalonsäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ . F. 215° (Zers.). (Journ. chem. Soc., London 1931. 2476—79. Sept. Manchester, Univ.)

BERSIN.

**Grace Potter Rice,** *Die Friedel-Craftssche Reaktion mit Maleinsäureanhydrid und Resorcin dimethyläther. Anlagerung aromatischer Äther an ungesättigte Verbindungen.* Bei der Rk. von Maleinsäureanhydrid mit Resorcin dimethyläther in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  bildete sich das gesättigte Dimethoxyphenylbernsteinsäureanhydrid,  $(\text{CH}_3\text{O})_2[2,4]\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO}$  (I), neben wenig Dimethoxybenzoylacrylsäure,  $(\text{CH}_3\text{O})_2[2,4]\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (II). Letztere bildet mit dem Äther ein Anlagerungsprod.,  $(\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$  (III). Daß die substituierende Gruppe in III in  $\alpha$  zum Carboxyl sich befindet, beruht auf der Analogie von Additionsrkk. an Benzoylacrylsäureester u. Derivv.; daß die substituierende Gruppe selbst in 1-Stellung angreift, geht aus der Stellung in der Dimethoxyphenylbernsteinsäure (IV) hervor, die durch Hydrolyse aus I entsteht. IV gibt ein Monobromderiv., das durch Oxydation in die bekannte 5-Brom-2,4-dimethoxybenzoesäure übergeht. Die Stellung der Seitenkette in IV ist also die angegebene. — III bildet sich sowohl aus I wie aus II mit Resorcin dimethyläther. Im ersten Falle entsteht ungefähr die gleiche Menge einer isomeren Säure  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3\text{O})_2$ . Da diese bei der Rk. von Äther u. Maleinsäureanhydrid auch nicht in Spuren auftritt, scheint III aus II gebildet zu werden.

**Versuche.** Die FRIEDEL-CRAFTSSCHE Rk. wurde mit frisch dest. Maleinsäureanhydrid u. Resorcin dimethyläther in  $\text{CS}_2$  bei Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  ausgeführt. Isoliert wurden: I  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_5$ , F. 147°; II,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , F. 189° (Zers.); IV, durch Hydrolyse aus I,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , F. 160°;  $\alpha$ -*Dimethoxyphenyl- $\beta$ -dimethoxybenzoylpropionsäure*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_7$  (III), F. 160° (Methylester, F. 140°). *Semicarbazon*, F. 204°; *Verb.*  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_7$ , F. 185—187°, bildet sich, wenn die Rk. ohne Lösungsm. ausgeführt wird. — *5-Brom-2,4-dimethoxyphenylbernsteinsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Br}$ , F. 219°. *Methylester*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{Br}$ , F. 90°. — *Dimethoxybenzoylacrylsäuremethylester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$ , F. 85°. — *Dimethoxyphenylbernsteinsäure dimethylester*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6$ , Kp.<sub>31</sub> 231°, F. 60°. —  $\alpha$ -*Dimethoxyphenyläthan- $\alpha, \beta$ -dicarbonsäure- $\beta$ -methylester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_6$ , F. 142,5°.  $\alpha$ -*Methylester*, F. 117°. —  $\alpha$ -*5-Brom-2,4-dimethoxyphenyl- $\beta$ -brom- $\beta$ -(5-brom-2,4-dimethoxybenzoyl)-propionsäure*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{Br}_2$ , F. 213° (Zers.). *Methylester*. —  $\beta$ -*Dimethoxyphenyl- $\beta$ -dimethoxybenzoylpropionsäure*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_7$  (F. 157°), entsteht neben III bei der FRIEDEL-CRAFTSSCHEN Rk. von Resorcin dimethyläther u. I u. wird von dem Isomeren über den *Methylester*, F. 104°, getrennt. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3153—59. Aug. 1931. New York, Barnard College.)

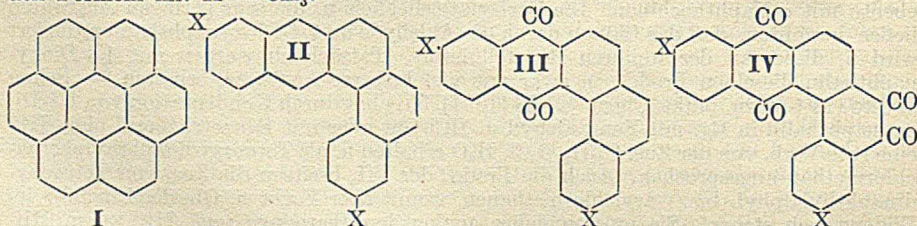
HELLRIBGEL.

**H. Raudnitz und G. Pulu,** *Über die Einwirkung von Aldehyden auf Naphthochinone.* (Vgl. C. 1931. II. 1578.) Entsprechend der Synthese des Iso- $\beta$ -lapachols nach HOOKER (Journ. chem. Soc., London 69 [1896]. 1363), haben Vff.  $\alpha$ -Naphthochinon u. Isovaleraldehyd in Eg. mit HCl kondensiert. Die Lsg. färbte sich tief rot, u. es wurden bronzefarbene, grün glänzende, Cl-haltige Krystalle isoliert, welche sich in Alkalicarbonat tief blauviolett lösten. Andere aliph. u. auch arom. Aldehyde reagierten ebenso mit  $\alpha$ -Naphthochinon. Die Carbonatlöslichkeit u. die sehr geringen Ausbeuten ließen vermuten, daß das Chinon durch die Aldehyde zu 1,4-Dioxy-naphthalin reduziert wird u. dieses an der weiteren Rk. teilnimmt. Tatsächlich wurden mit 1,4-Dioxy-naphthalin dieselben Prodd., u. zwar mit viel besserer Ausbeute, erhalten. — Schon WURGAFT (Journ. prakt. Chem. [2] 49 [1894]. 551) hat durch Kondensation von 1,4-Dioxy-naphthalin in Eg. mit Benzaldehyd u. HCl-Gas oder mit Benzotrichlorid ohne HCl eine rote Verb. von der Zus.  $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten u. als Tetraoxydinaphthylphenylchlorormethan angesprochen. Auch die Prodd. der Vff. besitzen die Zus. von Tetraoxydinaphthylalphenyl- bzw. -arylechlorormethanen, womit aber Farbe u. Oberflächenglanz im Widerspruch stehen. Sie müssen daher analog den Benzinen (vgl. MEYER u. Mit-

arbeiter, C. 1924. II. 2147 u. früher) als Molekülverb. von Chinoiden mit HCl formuliert werden. — Die blauvioletten Lsgg. der Verb. in Lauge entfärben sich allmählich, u. nun fällt verd.  $H_2SO_4$  lebhaft rote Flocken aus. Hier dürften sich folgende Rkk. abspielen: Chinonhydrochlorid  $\rightarrow$  Carbinol  $\rightarrow$  Chinonhydrat. — Mit Hydrochinon, 1,2,3,4-Tetrahydro-5,8-dioxynaphthalin u.  $\beta$ -Naphthochinon wurden keine Farbrkk. beobachtet. Letzteres wird zu  $\beta$ -Dinaphthyl-dihydrochinon reduziert.

Versuche.  $C_{25}H_{23}O_4Cl$ . 10 g  $\alpha$ -Naphthochinon oder 1,4-Dioxynaphthalin in 100 cm w. Eg. gel., 6 g Isovaleraldehyd u. 20 cm konz. HCl zugesetzt, 20 Min. auf W.-Bad erhitzt u. stehen gelassen. Aus Eg. bronzefarbene, grün glänzende Krystalle. — Die folgenden Verb. wurden mit 1,4-Dioxynaphthalin dargestellt. —  $C_{27}H_{27}O_4Cl$ . Mit Önantaldehyd. Rote, grünlänzende Krystalle. —  $C_{24}H_{21}O_4Cl$ . Mit n-Butyraldehyd. Goldglänzende Krystalle. —  $C_{23}H_{19}O_4Cl$ . Mit Propionaldehyd. Rote, grünlänzende Krystalle. —  $C_{24}H_{19}O_4Cl$ . Mit Crotonaldehyd. Rotes Pulver. —  $C_{27}H_{19}O_4Cl$ . Mit Benzaldehyd. Dunkelrote, metallglänzende Krystalle. —  $C_{27}H_{19}O_5Cl$ . Mit Salicylaldehyd. Nach Auskochen mit Eg. braunrot, amorph, meist unl. —  $\beta$ -Dinaphthyl-dihydrochinon.  $\beta$ -Naphthochinon mit Isovaleraldehyd oder Önantaldehyd wie oben kondensiert, Aldehyd mit W.-Dampf entfernt, h. filtriert. Aus W., F. 185—187°, l. in Alkalien u. konz.  $H_2SO_4$  (grün). Tetracetylderiv.,  $C_{28}H_{22}O_8$  (vgl. BAMBERGER u. Mitarbeiter, C. 1923. III. 141). — Iso- $\beta$ -lapachol,  $C_{15}H_{14}O_3$ . Aus 2-Oxy- $\alpha$ -naphthochinon (FIESER, C. 1927. I. 733) u. Isovaleraldehyd wie oben, weiter nach HOOKER (l. c.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2212—16. 16/9. 1931. Prag, Deutsche Univ.) LINDENBAUM.

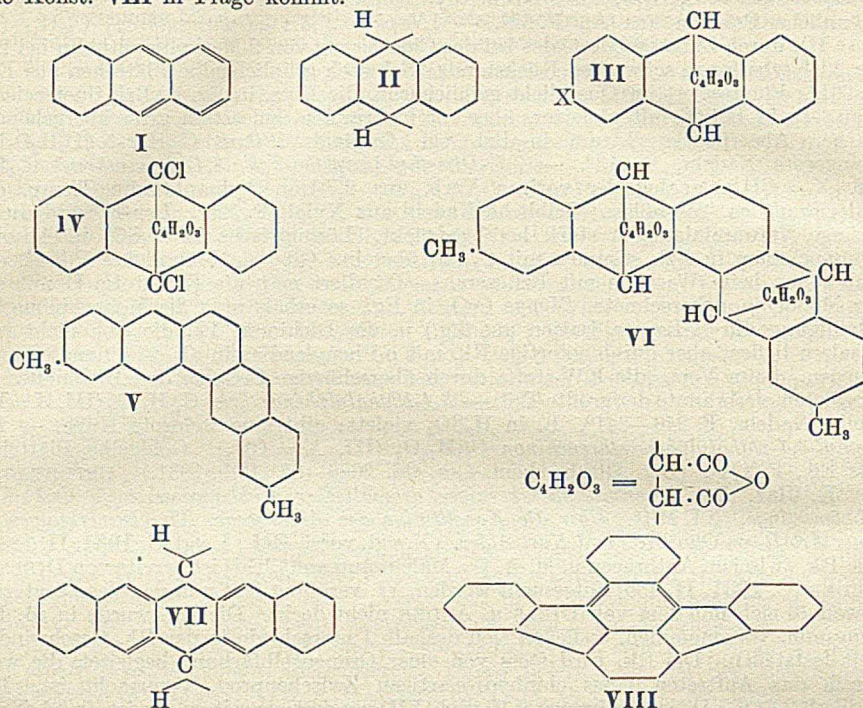
E. Clar und H. D. Wallenstein, *Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge*. X. Mitt. *Über [Naphtho-2',3':3,4-phenanthrene] und ihre Chinone*. (IX. vgl. C. 1931. II. 1283.) Die vorliegenden Vers. wurden in der Absicht unternommen, das Hexabenzobenzol (I) darzustellen, führten aber nicht zum Ziel. — 1-Brom- u. 1-Jod-2,7-dimethylnaphthalin lieferten bei der Behandlung mit Na oder Cu-Pulver nur gelegentlich geringe Mengen eines KW-stoffes, in dem das gesuchte Tetramethylnaphthyl vorgelegen haben kann; in der Hauptsache wurde Dimethylnaphthalin zurückgebildet. Verbacken des Dimethylnaphthalins u. seines Br-Deriv. mit  $AlCl_3$  ergab zwar fluorescierende Lsgg.; ein Perylenderiv. ließ sich aber nicht herausarbeiten. —  $\beta$ -Chlormethylnaphthalin läßt sich mit Na in Ä. leicht zum  $\alpha,\beta$ -Di- $\beta$ -naphthyläthan kondensieren. Dieses liefert aber bei der Behandlung mit Pt-Kohle (ZELINSKY, TITZ u. GAWERDOWSKAJA, C. 1927. I. 90. 1929. I. 3063) nicht das erwartete 3,4,5,6-Dibenzophenanthren (1,2-Benzoperylen), sondern unter Abspaltung von 2 Atomen H  $\alpha,\beta$ -Di- $\beta$ -naphthyläthylen. — Bei der Chlorierung von 2-Methylnaphthalin entsteht 2-Chlormethylnaphthalin (SCHULZE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17 [1884]. 1529); dieses läßt sich im Gegensatz zum 1-Chlormethylnaphthalin nicht in der Seitenkette weiterchlorieren; bei weiterer Einw. von Cl entsteht statt höher chlorierter Prodd. ein schwarzer Rückstand, das Gewicht des Rk.-Prod. nimmt ab; es erfolgt also statt Chlorierung Kondensation. Bei der Zinkstaubdest. des Rk.-Prod. erhält man einen KW-stoff  $C_{22}H_{14}$ ; 2,7-Dimethylnaphthalin liefert bei der gleichen Behandlung einen KW-stoff  $C_{24}H_{18}$ . Beide KW-stoffe zeigen im Ultraviolett die gleiche Absorption, werden bei der Behandlung mit Pt-Kohle nicht dehydriert, enthalten also keinen hydroaromat. H u. liefern mit  $CrO_3$  in Eg. Mono- u. Dichinone. Die Monochinone sind orangegelb, reagieren nicht mit o-Phenylendiamin u. geben rote Küpen, sind also Anthrachinonderiv. Die roten Dichinone, die sich nicht ganz von den Monochinonen trennen lassen, enthalten  $-CO-CO-$ ; sie reagieren momentan mit o-Phenylendiamin. Nach diesem Verh. läßt sich der KW-stoff  $C_{22}H_{14}$  mit ziemlicher Sicherheit als II (X = H), sein Monochinon als III (X = H), sein Dichinon als IV (X = H) formulieren; für den KW-stoff  $C_{24}H_{18}$  u. seine Chinone gelten die entsprechenden Formeln mit X =  $CH_3$ .



Versuche. Sämtliche FF. sind uncorr., die der KW-stoffe wurden in zugeschmolzenen Röhren bestimmt. — *1-Brom-2,7-dimethylnaphthalin*  $C_{12}H_{11}Br$ , aus 2,7-Dimethylnaphthalin u. Br in  $CS_2$ . Krystalle aus PAc., F. 48°. — *1-Jod-2,7-dimethylnaphthalin*  $C_{12}H_{11}J$ , aus 2,7-Dimethylnaphthalin, J u.  $HJO_3$  in sd. Eg. Schwach bräunliche Prismen aus A., F. 62°. — [*Naphtho-2',3':3,4-phenanthren*]  $C_{22}H_{14}$  (II, X = H), durch Zinkstaubdest. des bei der Chlorierung von 2-Methylnaphthalin bei 250 bis 285° erhaltenen schwarzen Rückstands. Schwach grünlichgelbe Blättchen aus Eg., F. 261°. Fluoresciert im Quarzlicht gelblichgrün, die Lsgg. in Eg. u. Bzl. fluorescieren blau. L. in  $H_2SO_4$  mit violetter, über rot in braun u. zuletzt in grün übergehender Farbe. Absorptionsspektrum in Bzl. vgl. Original. *Pikrat*  $C_{22}H_{14} + 2C_6H_3O_7N_3$ , orangefarbene Nadeln, F. 213°. — *7,7'-Dimethyl-[naphtho-2',3':3,4-phenanthren]*  $C_{24}H_{18}$  (II, X =  $CH_3$ ), analog der vorigen Verb. aus 2,7-Dimethylnaphthalin, Temp. der Chlorierung ca. 25° höher. Gelbliche Nadeln aus Xylol, F. 228°. Der F. wird durch geringe Verunreinigungen stark herabgedrückt. Lösungsfarbe in  $H_2SO_4$  u. Absorptionsspektrum in Bzl. stimmen mit  $C_{22}H_{14}$  überein. Gibt ein bräunliches Pikrat, das sich schon beim Waschen mit Bzl. zers. — Oxydiert man die KW-stoffe II mit der für Monochinon berechneten Menge  $CrO_3$  in Eg., so erhält man die Monochinone III (Reinigung durch Krystallisation aus Eg.) u. die Dichinone IV, die sich nicht rein erhalten ließen, aber durch sofortige Rk. mit o-Phenylendiamin als o-Chinone erkannt wurden. Beim Vers., die KW-stoffe durch überschüssige  $CrO_3$  zu den Dichinonen zu oxydieren, verbrannte der größte Teil. — *3,4-Phthalylphenanthren*  $C_{22}H_{12}O_2$  (III, X = H). Gelbe Nadeln, F. 240—241°. L. in  $H_2SO_4$  violett; gibt eine weinrote Küpe. — *Dimethyl-3,4-phthalylphenanthrenchinon*  $C_{24}H_{16}O_2$  (III, X =  $CH_3$ ). Goldgelbe Blättchen aus Eg., F. 294°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2076—82. 16/9. 1931.) OSTERTAG.

**E. Clar**, *Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge*. XI. Mitt. *Über die Konstitution des Anthracens*. II. *Bemerkungen zu einer Arbeit von Otto Diels und Kurt Alder*. (X. vgl. vorst. Ref.; I. vgl. C. 1931. II. 1283.) Die Rk. zwischen Anthracen u. M.-A. [= Maleinsäureanhydrid] ist bereits von DIELS u. ALDER (C. 1931. II. 435) untersucht worden, Vf. veröffentlicht nun das Vers.-Material, soweit es sich mit dem von DIELS u. ALDER nicht deckt. Die Rk. wurde in sd. Lösungsm. vorgenommen, es ließen sich deshalb Unterschiede in der Rk.-Geschwindigkeit feststellen. Die Rk. wird stets von einer Orangebleibung begleitet, die wohl durch das Auftreten eines stinhydronartigen Zwischenprod. verursacht ist. Das radikal. 2,3; 6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyl (VII) reagiert, soweit es gel. ist, in sd. Xylol fast augenblicklich mit M.-A.; beim Anthracen u. beim 2-Chloranthracen dauert die Rk. ca. 7—8 Min., beim 7,7'-Dimethyl-[naphtho-2',3'; 1,2-anthracen] (V; CLAR u. JOHN, C. 1931. I. 3684) ist sie in Xylol nach 1 Stde. noch nicht beendet; in sd. Nitrobenzol erfolgt die Rk. innerhalb weniger Minuten. 2,3-Benzanthracen reagiert viel schneller als Anthracen. Die Feststellung der Rk.-Geschwindigkeit könnte als Maß für die Rk.-Fähigkeit der ms-Stellungen dienen. — Bei ms-Derivv. des Anthracens sind der polare Charakter u. wohl auch die Raumerfüllung der Substituenten von Einfluß. In sd. Xylol dauert die Rk. beim 9,10-Dichloranthracen viel länger als beim Anthracen selbst, in sd. Nitrobenzol beträgt die Ausbeute nach  $\frac{1}{4}$  Stde. ca. 50%, u. läßt sich durch längeres Kochen nicht erhöhen; offenbar dissoziiert das Rk.-Prod. 9,10-Diphenylanthracen setzt sich mit M.-A. in sd. Xylol auch nach 5 Stdn. nicht vollständig um. — Die M.-A.-Verbb. dissoziieren wieder u. lassen sich durch Vakuumsublimation im  $CO_2$ -Strom in das leichtflüchtige M.-A. u. die schwerer flüchtigen KW-stoffe zerlegen, bieten also eine Möglichkeit, Anthracen-KW-stoffe aus Gemischen abzuscheiden. Die Oxydation der M.-A.-Verbb. mit  $CrO_3$  in Eg. verläuft langsamer als die der Chinonverbb.; die Ausbeute an Anthrachinon ist nicht wie bei diesen quantitativ, anscheinend werden auch die Seitenringe des Anthracens abgebaut. Die M.-A.-Verb. des Dichloranthracens wird ungewöhnlich langsam oxydiert u. gibt nur Spuren Anthrachinon. — Im Gegensatz zu DIELS u. ALDER (l. c.), die dem Anthracen die Konst. I von ARMSTRONG u. HINSBERG zuschreiben, hält Vf. die Auffassung als Gleichgewicht  $I \rightleftharpoons II$  für wahrscheinlicher. Die Formel I schließt weder eine Addition von M.-A. an den Seitenringen, noch eine mehrmalige Addition aus, die KUHN u. WAGNER-JAUREGG (C. 1930. I. 1918. II. 3551) bei Polyenen festgestellt haben, u. gibt also keine genügende Erklärung für die ausschließliche ms-Addition. — Beim Vers., aus der M.-A.-Verb. des 9,10-Dichloranthracens (IV) durch sd. Chinolin HCl abzuspalten, entstand 9,10-Dichloranthracen. — Die Cl-Atome in IV sind der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. zugänglich; mit  $AlCl_3$  u. Bzl. erhält man unter gleichzeitiger Herausspaltung der Brücke 9,10-Di-

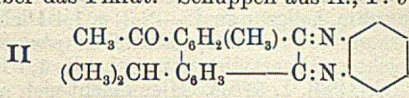
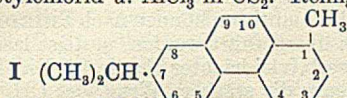
phenylanthracen; ms-arylierte Anthracene lassen sich auf diese Weise leicht darstellen. Bei der Einw. von IV auf Bzl. erhält man bei manchen Verss. neben oder an Stelle von 9,10-Diphenylanthracen einen rotbraunen KW-stoff, „Isorubicen“, für den vielleicht die Konst. VIII in Frage kommt.



Versuche. Alle FF. sind uncorr. — *endo*-9,10-[ $\alpha,\beta$ -Bernsteinsäureanhydrid]-anthracen,  $C_{18}H_{12}O_3$  (III, X = H), aus Anthracen u. M.-A. in sd. Xylol. Xylolhaltige Krystalle. Gibt das Xylol bei  $130^\circ$  ab, F.  $258-259^\circ$ . L. in  $H_2SO_4$  farblos, beim Erhitzen braun mit blauer Fluorescenz. Bei  $210^\circ$  im Vakuum sublimierbar, spaltet sich bei  $260-270^\circ$  in Anthracen u. M.-A. — 9,10-*endo*-[ $\alpha,\beta$ -Bernsteinsäureanhydrid]-2-chloranthracen,  $C_{18}H_{11}O_3Cl$  (III, X = Cl), aus 2-Chloranthracen u. M.-A. Xylolhaltige Krystalle, F. unscharf  $213-217^\circ$ , offenbar Gemisch von Stereoisomeren. L. in  $H_2SO_4$  farblos, beim Erhitzen erst carminrot, dann braunrot mit grünblauer Fluorescenz. — *endo*-9,10-[ $\alpha,\beta$ -Bernsteinsäureanhydrid]-2,3; 6,7-dibenzanthracen,  $C_{26}H_{16}O_3$  (analog III), aus VII u. M.-A. in Xylol. Xylolhaltige Prismen, schm. bei  $298^\circ$  zu einer tiefroten Fl. — 7,7'-Dimethyl-*endo*-9,10,1',4'-di-[ $\alpha,\beta$ -bernsteinsäureanhydrid]-[naphtho-2',3': 1,2-anthracen],  $C_{32}H_{22}O_6$  (VI), aus V u. M.-A. in sd. Nitrobenzol. Prismen aus Xylol. Wird bei  $300^\circ$  gelblich, F.  $308^\circ$  (Zers.). Frische Präparate sind ll., alte swl. in Xylol. — *endo*-9,10-Dichlor-9,10-[ $\alpha,\beta$ -bernsteinsäureanhydrid]-anthracen,  $C_{18}H_{10}O_3Cl_2$  (IV), aus 9,10-Dichloranthracen u. M.-A. in sd. Nitrobenzol. Prismen aus Xylol, F.  $258-259^\circ$ , Schmelze gelb. L. in  $H_2SO_4$  erst grün, dann braun mit grünblauer Fluorescenz. Liefert mit Bzl. u.  $AlCl_3$  auf dem Wasserbad 9,10-Diphenylanthracen, F.  $248^\circ$  (aus Toluol). — „Isorubicen“,  $C_{26}H_{14}$  (VIII?), wird gelegentlich erhalten, wenn man bei der Darst. von IV mehr  $AlCl_3$  verwendet u. länger kocht. Tiefrote Nadeln aus Pyridin oder Nitrobenzol + Eg. F.  $335^\circ$ . L. in  $H_2SO_4$  braun, beim Erwärmen erst grün, dann violettblau. Gibt mit  $AlCl_3$  in Nitrobenzol eine tiefgrüne, beim Erhitzen in Grünblau übergehende Färbung. — 9,10-Di-*m*-xylylanthracen,  $C_{30}H_{26}$ , aus IV mit *m*-Xylol u.  $AlCl_3$ . Fast farblose Prismen oder Blättchen aus Xylol. F.  $290^\circ$ . Fluoresciert in Lsg. violett. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2194—2200. 16/9. 1931. Mailand, Istituto di Chimica, Ronzoni.) OSTERTAG.

Marston Taylor Bogert und Torsten Hasselström, *Untersuchungen auf dem Retengebiet. I. Die Synthese einiger neuer Retenderivate*. KOMPPA u. WAHLFORSS (C. 1931. I. 1450), haben die Umsetzung von Reten (I) mit Acetylchlorid +  $AlCl_3$  ver-

geblich versucht; Vff. erhielten Acetylreten ( $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  wahrscheinlich in 4) in auszeichneter Ausbeute u. unterwarfen es verschiedenen Umsetzungen. Der Mißerfolg von KOMPPA u. WAHLFORSS ist vielleicht dadurch zu erklären, daß Acetylreten fast denselben F. hat wie Reten u. deshalb übersehen wurde. Im Gegensatz zu Reten läßt sich Acetylreten glatt nitrieren. — *Reten*. Es wurden 2 Präparate mit F. 98,5—99° (korr.) u. F. 94,5—96,5° (korr.) benutzt. — 4(?)*-Acetylreten*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}$ , aus Reten, Acetylchlorid u.  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CS}_2$ . Reinigung über das Pikrat. Schuppen aus A., F. 99 bis



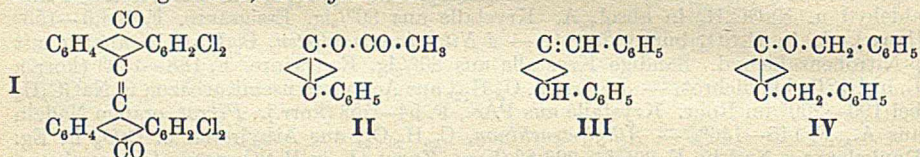
99,5°. L. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  orange. *Pikrat*, gelbe Nadeln aus A., F. 142—143° (korr.). *Oxim*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{ON}$ , Krystalle aus verd. A., F. 167—168° (korr.). *Phenylhydrazon*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2$ , Krystalle aus verd. Essigsäure, F. 202° (korr.). Wird beim Aufbewahren allmählich braun. *Semicarbazon*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{ON}_3$ , Nadeln aus Essigsäure, F. 248,5—249,5° (korr., Zers.). — *Acetylretenchinon*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3$ , aus Acetylreten u.  $\text{CrO}_3$  in Eg. Dunkelorange Nadeln aus A., F. 213—214° (korr., Zers.). L. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bläulichgrün. — *Acetylretophenazin*, 4(?)*-Acetyl-1-methyl-7-isopropylphenanthrophenazin*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{ON}_5$  (II), aus Acetylretenchinon u. o-Phenylendiamin. Gelbliche Nadeln aus Eg., F. 196—197° (korr.). L. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kirschrot. — *Dinitroacetylreten*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$ , aus Acetylreten u. rauchender  $\text{HNO}_3$  in Eg. bei 0—5°. Gelbliche Krystalle aus Eg., F. 215—216° (korr.), zers. sich oberhalb des F. unter Entw. von Stickoxyden. Der F. sinkt bei öfterem Umkrystallisieren, wohl infolge Zers. — *Cinnamoylreten*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}$ , aus Acetylreten, Benzaldehyd u.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  in absol. A. Krystalle aus 80%ig. Essigsäure, F. 154,5—155° (korr.). L. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  burgunderrot. — 4-Nitrocinnamoylreten,  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$ , analog mit p-Nitrobenzaldehyd. Sandige Krystalle aus 80%ig. Essigsäure, F. 188—189° (korr.). L. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bläulichrot. — *Äthylreten*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}$ , aus Acetylretensemicarbazon u.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  bei 190—200° im Rohr. Krystalle aus PAe., F. 54—55° (korr.). *Pikrat*, orange Nadeln aus A., F. 145—146°. — *Äthylretenchinon*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , aus Äthylreten u.  $\text{CrO}_3$  in Eg. Dunkelorange Nadeln, F. 205,5—206,5° (korr., Zers.). L. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  grün. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3462—66. Sept. 1931. New York [N. Y.], Columbia Univ.) OSTERTAG.

E. H. Huntress, E. B. Hershberg und I. S. Cliff, *Darstellung von Fluorenon aus Fluoren und Diphensäure*. Die Methode zur Darst. von *Fluorenon* (I) aus Fluoren wird verbessert. Außerdem wurde gefunden, daß I durch Hitzeinw. aus Diphensäure, die leicht aus der Anthranilsäure herzustellen ist, in sehr guter Ausbeute entsteht. Dasselbe Ergebnis wurde mit Fluorenon-4-carbonsäure oder Diphensäureanhydrid erhalten. — Die Oxydation von Fluoren erfolgt durch Zugabe von  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in Eg.-W. zu einer sd. Lsg. von techn. Fluoren in techn. Eg. I wird aus dem Gemisch durch Ausgießen in Eis-W. in rohem Zustand isoliert u. durch Vakuumdest. u. Ausfällen aus benzol. Lsg. mittels PAe. gereinigt, F. 83—83,5°. Reinigung des techn. Fluorens ist ohne Vorteil. Die Ausbeute an reinem I beträgt mit rohem Fluoren 60—65%, mit gereinigtem 70%. — I durch Erhitzen von Fluorenon-4-carbonsäure (aus Diphensäure mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): bei 340° entstanden 88,2, bei 360° 88,5% I. Gebildetes  $\text{CO}_2$  wurde in KOH aufgefangen. I aus Diphensäure: bei 360° 80—90% Ausbeute. Der Rk.-Mechanismus ist noch nicht endgültig geklärt. Als hauptsächlichstes Verunreinigungsprod. tritt *Diphenyl* auf, das sich durch Umkrystallisieren aus Bzl.-PAe. entfernen läßt. Das Cu-Salz der Diphensäure gab nur 36% Ausbeute. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2720—24. Juli 1931. Cambridge [Mass.], Techn. Inst.) HELLRIGEL.

Otto Diels und Kurt Alder, *Bemerkungen zu der Mitteilung von E. Clar: Über die Konstitution des Anthracens*. IX. Mitt. zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge. Vff. haben bereits C. 1931. II. 435 gezeigt, daß Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid u. dgl. ebenso wie das von CLAR (C. 1931. II. 1283) untersuchte Chinon von Anthracen in der 9,10-Stellung angelagert werden u. die daraus für die Konst. des Anthracens notwendigen Folgerungen gezogen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2116—17. 16/9. 1931. Kiel, Univ.) OSTERTAG.

Edward de Barry Barnett, Norman Frederick Goodway und Leslie Henry Wallis Savage, *Beiträge zur Kenntnis der Anthracenderivate*. VII. (VI. vgl. C. 1931. II. 1568.) Wie im 2- u. 3-Methyl-10-bromanthron (V. Mitt., C. 1931. II. 1568) ist auch im 2- u. 3-Chlor-10-bromanthron das Br gegen den p-Dimethylaminophenylrest austauschbar. Nimmt man ferner das Verh. dieser 4 Verb. gegen Piperidin hinzu (I. Mitt., C. 1930. II. 1075, u. V. Mitt.), so erkennt man, daß 2- oder 3-ständiges  $\text{CH}_3$  u. Cl einen

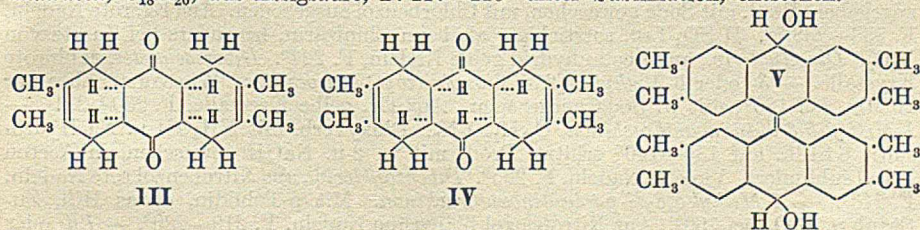
ähnlichen Einfluß auf das 10-ständige Br ausüben, daß aber  $\text{CH}_3$  stärker wirkt als Cl, u. daß die Wrkg. in der 2-Stellung größer ist als in der 3-Stellung. — Einen weiteren Beweis für die schwächere Wrkg. des Cl im Vergleich zum  $\text{CH}_3$  liefert das 2,3-Dichlor-10-bromanthron. Das Br ist zwar gegen p-Dimethylaminophenyl austauschbar, aber mit Piperidin entsteht I, wogegen beim 2,3-Dimethyl-10-bromanthron das Br auch gegen den Piperidinrest ausgetauscht wird (IV. Mitt., C. 1931. I. 2621). — Merkwürdig ist, daß die h. Lsgg. der  $\beta$ -Chlor-10-[p-dimethylaminophenyl]-anthrone in indifferenten Lösungsm. hellgrün sind. — 2,3- u. 1,4-Dichlor-10-bromanthron können nach FRIEDEL-CRAFTS glatt in 2,3- u. 1,4-Dichlor-10-phenylanthron übergeführt werden, u. diese lassen sich leicht zu II acetylieren, u. zwar die 1,4-Dichlorverb. viel leichter als die 1,5-Dichlorverb. (C. 1926. I. 3151). Hier macht sich auch wieder die stärkere Wrkg. des  $\text{CH}_3$  im Vergleich zum Cl geltend, denn 1,4-Dimethyl-10-phenylanthron ist nicht acetylierbar (III. Mitt., C. 1931. I. 1107). Durch Kondensation von 1,4-Dichlor-10-phenylanthron mit  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{MgCl}$  u. Dehydratisierung des nicht isolierten Carbinols entsteht III. — 2,3-Dichloranthron mit Benzylchlorid u. KOH glatt IV, verhält sich hierin also anders als 2- u. 3-Chlor-, sowie 1,4- u. 1,5-Dichloranthron (C. 1928. I. 2503. 1930. II. 1223). — 2- u. 3-Methoxyanthron geben ziemlich unbeständige 10-Bromderiv., deren Br gegen p-Dimethylaminophenyl ausgetauscht werden kann. Aber ein Piperidinderiv. wurde nicht erhalten. Bei der 2-Verb. konnte nur 2-Methoxyanthrachinon isoliert werden, während die 3-Verb. in das Dianthrachinon (nach I) übergeht. — 2,3-Dimethoxyanthron wurde nach dem üblichen Verf. dargestellt. Bei dem Vers., in gleicher Weise das 1,4-Dimethoxyanthron zu erhalten, trat völlige Entmethylierung durch die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein unter Bldg. von 1,4-Dioxyanthron.



Versuche. 2-Chlor-10-[p-dimethylaminophenyl]-anthron,  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{ONCl}$ . 2-Chlor-10-bromanthron in Dimethylanilin gel., mit viel  $\text{CH}_3\text{OH}$  gefällt. Aus Aceton- $\text{CH}_3\text{OH}$ , A. u. Cyclohexan gelbe Krystalle, F. 128°. Lsgg. h. hellgrün, k. gelb. — 3-Chlor-10-[p-dimethylaminophenyl]-anthron,  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{ONCl}$ , aus Methyläthylketon u. Bzl. mkr. gelbe Prismen, F. 190—195°. Heiße Lsgg. gelb. — 3,4-Dichlordiphenylmethancarbonsäure-(2'),  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Aus 3,4-Dichlorbenzophenoncarbonsäure-(2') mit Zn-Staub u. etwas  $\text{CuSO}_4$  in verd.  $\text{NH}_4\text{OH}$  (W.-Bad, ca. 20 Stdn.). Aus Bzl. Krystalle, F. 146°. — 2,3-Dichloranthron. 1. Aus voriger mit k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 2. Besser durch Red. von 2,3-Dichloranthrachinon (PHILLIPS, C. 1927. I. 2308) wie früher (C. 1926. II. 1273). — [2,3-Dichlor-10-benzylanthranyl]-benzyläther,  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{OCl}_2$  (IV). Voriges mit Benzylchlorid u. ca. 20%ig. KOH 1 Stde. gekocht, Prod. mit Ä. verrieben. Aus Bzl. mkr. gelbe Stäbchen, F. 165°, in Lsg. stark fluorescierend. — 2,3-Dichlor-10-bromanthron,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{OCl}_2\text{Br}$ . In  $\text{CS}_2$ ; in Kältegemisch mit PAe. gefällt. Aus Bzl. mkr. Prismen, F. 165° (Gasentw.). — 2,3-Dichlor-10-[p-dimethylaminophenyl]-anthron,  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{ONCl}_2$ , aus Essigester, Bzl. u. Cyclohexan mkr. gelbe Stäbchen, bei ca. 140° schwarz. Heiße Lsgg. hellgrün. — 2,3,2',3'-Tetrachlordianthrachinon,  $\text{C}_{28}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_4$  (I). In Chlf. (Kältegemisch); verdampft, mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. Bzl. gewaschen. Aus Bzl. gelbe Krystalle, F. > 300°, beim Reiben grün. Lsg. in sd. Xylol grün. — 2,3-Dichlor-10-phenylanthron,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{OCl}_2$ . In Bzl. mit  $\text{AlCl}_3$  (Raumtemp., 3 Stdn.). Nach Waschen mit Aceton aus Essigester u. Bzl. mkr. Prismen, beim Erhitzen rot, F. ca. 155°. — [2,3-Dichlor-10-phenylanthranyl]-acetat,  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_2$  (II). Mit Pyridin-Acetanhydrid. Aus Cyclohexan-PAe. gelb, F. 177°. — 1,4-Dichlor-10-phenylanthron,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{OCl}_2$ , aus Bzl. mkr. Platten, F. 188°. — [1,4-Dichlor-10-phenylanthranyl]-acetat,  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_2$  (II), aus Cyclohexan-wenig Bzl. citronengelbe Krystalle, F. 187°. — 1,4-Dichlor-9-benzyliden-10-phenyl-9,10-dihydroanthracen,  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$  (III). Nach Zers. mit Eis u.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  äth. Lsg. verdampft, Prod. in Eg. mit HCl behandelt, mit Dampf dest. Aus Essigester- $\text{CH}_3\text{OH}$ , dann Cyclohexan Krystalle, F. 163°. — 4-Methoxydiphenylmethancarbonsäure-(2'). Lsg. von Phthalsäureanhydrid in Anisol langsam mit  $\text{AlCl}_3$  versetzt, nach Stehen über Nacht in verd. HCl gegossen, mit Dampf dest., Rückstand mit Soda extrahiert, mit HCl gefällte Phthaloylsäure wie oben reduziert. Aus verd. A., F. 117°. — 2-Methoxyanthron,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Aus voriger mit 80%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 50° (20 Min.). Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. Cyclohexan hellgelbe Krystalle,

F. 100°. — *2-Methoxyanthranlylacetat*,  $C_{17}H_{14}O_3$ , aus A. u. Bzl.-PAe., F. 157°. — *2-Methoxy-10-bromanthron*,  $C_{15}H_{11}O_2Br$ . In  $CS_2$  in Kältegemisch; dann mit PAe. verd. Aus Bzl.-PAe. hellgelbe Krystalle, F. ca. 120° (Zers.). — *2-Methoxy-10-[p-dimethylaminophenyl]-anthron*,  $C_{23}H_{21}O_2N$ , aus A., dann Bzl.-PAe. gelbliche Krystalle, F. ca. 123°. — *2-Methoxyanthrachinon*. Aus dem Anthron mit  $CrO_3$  in sd. Eg. F. 196°. — *3-Methoxyanthron*. Aus vorigem in konz.  $H_2SO_4$  mit Cu-Pulver bei 40° (vgl. ATTREE u. PERKIN, C. 1931. I. 2052). — *3-Methoxy-10-bromanthron*,  $C_{15}H_{11}O_2Br$ . Wie oben. Gelbe Krystalle, Zers. 107—108°. — *3-Methoxy-10-[p-dimethylaminophenyl]-anthron*,  $C_{23}H_{21}O_2N$ , gelbliche Krystalle, bei 135° schwarz, F. 146—148°. — *3,3'-Dimethoxydianthrachinon*,  $C_{30}H_{20}O_4$  (nach I). Aus vorvigem u. Piperidin in Chlf. (Kältegemisch); nach  $\frac{1}{2}$  Stde. im Vakuum verdampft, mit wss. Aceton gewaschen. Aus Bzl.-PAe. hellgelbe Krystalle, F. 298°. — *3,4-Dimethoxybenzophenoncarbonsäure-(2')*. Aus Phthalsäureanhydrid, Veratrol u.  $AlCl_3$  in  $CS_2$  (Stehen über Nacht, 3 Stdn. gekocht). — Wurde 7 Stdn. gekocht, so entstand als Nebenprod. *3-Oxy-4-methoxy- oder 3-Methoxy-4-oxybenzophenoncarbonsäure-(2')*,  $C_{15}H_{12}O_5$ , II. in k.  $CH_3OH$ , dadurch von voriger trennbar. Aus A. Krystalle, F. 207°. — *3,4-Dimethoxydiphenylmethancarbonsäure-(2')*,  $C_{16}H_{16}O_4$ . Aus vorvoriger wie üblich. Aus Bzl. mkr. Prismen, F. 119°. — *2,3-Dimethoxyanthron*. Aus vorigem mit 80%/ig.  $H_2SO_4$  bei 50° (ca. 10 Min.). Aus  $CH_3OH$ , F. 134° [nach ATTREE u. PERKIN (l. c.) 143—146°]. *Acetylderiv.*, F. 172°. — *2,5-Dimethoxydiphenylmethancarbonsäure-(2')*,  $C_{16}H_{16}O_4$ . Aus der bekannten Phthaloylsäure. Aus  $CH_3OH$ , Bzl. u. Cyclohexan, F. 124,5°. — *1,4-Dioxyanthron*,  $C_{14}H_{10}O_3$ . Aus vorigem mit 80%/ig.  $H_2SO_4$  bei 55° (ca. 10 Min.). Aus A., Eg. u. Toluol rotbraune Nadeln, Zers. 185—195°. Mit Pyridin-Acetanhydrid das *Triacetylderiv.*,  $C_{20}H_{16}O_6$ , aus Aceton u. Bzl., F. 203°. *Tri-[p-nitrobenzoyl]-deriv.*,  $C_{35}H_{15}O_{12}N_3$ , aus Cyclohexan mkr. gelbe Nadeln, Zers. ab 285° (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2185—94. 16/9. 1931. London, Sir JOHN CASS TECHN. Inst.)  
LINDENBAUM.

**Gilbert T. Morgan und Edward Auty Coulson, Synthese von Anthracenhomologen.**  
Teil III. *2,3,6,7-Tetramethylantracen*. (II. vgl. C. 1930. I. 1139.) Durch Darst. nach 2 verschiedenen Verff. wurde die Konst. von *2,3,6,7-Tetramethylantracen* (I) u. seines Chinons (II) bewiesen, wodurch sich ferner ergab, daß sich I (identifiziert als II) in den schweren Neutralölen des Tieftemp.-Teers aus bituminöser Kohle findet. — *3,4-Dimethylbenzoesäure*, F. 165—166°, liefert mit  $SOCl_2$  *3,4-Dimethylbenzoylchlorid*,  $C_9H_5OCl$ , Kp.<sub>140</sub> 188°, Kp.<sub>126</sub> 185°. — *3,4-Dimethylbenzanilid*,  $C_{15}H_{15}ON$ , aus A., F. 108°. — Erhitzen des Säurechlorids mit  $AlCl_3$  auf 130—140° (3 Stdn.) führte zu *2,3,6,7-Tetramethylanthrachinon* (II), gelbe Nadeln, F. 330°. — *2,4,5-Trimethylbenzoesäure* entsteht in geringer Menge beim Diazotieren von Pseudocumidin, Behandeln des Prod. mit  $KCu(CN)_2$  u. Verseifen des entstandenen Nitrils. — 2-std. Kochen von Pseudocumol mit *3,4-Dimethylbenzoylchlorid* u.  $AlCl_3$  in  $CS_2$  ergab *2,4,5,3',4'-Pentamethylbenzophenon*,  $C_{18}H_{20}O$ , Kp.<sub>3</sub> 189—190°, F. 90°, dessen Pyrolyse durch 3-std. Rückflußkochen zu *2,3,6,7-Tetramethyl-9-anthron*,  $C_{18}H_{18}O$ , Nadeln aus Essigsäure, F. 271—272°, führte. 8-std. Kochen mit Acetanhydrid (+ Pyridin) lieferte eine Verb. von *2,3,6,7-Tetramethylanthron* u. *2,3,6,7-Tetramethylanthranlylacetat*,  $C_{18}H_{18}O \cdot C_{20}H_{20}O_2$ , Krystalle aus Essigsäure, F. 233—234°. Oxydation des Anthrons mit  $CrO_3$  in sd. Essigsäure ergab II. Red. des Anthrons mit Sn in sd. Amylalkohol ließ *2,3,6,7-Tetramethyl-9,10-dihydroanthracen*,  $C_{18}H_{20}$ , aus Essigsäure, F. 217—219° unter Sublimation, entstehen.



Kondensation von p-Benzochinon mit *2,3-Dimethylbutadien-1,3* bei 97° (5 Stdn.) führte zu *2,3,6,7-Tetramethyl-Δ<sup>2,6</sup>-octahydroanthrachinon*,  $C_{18}H_{24}O_2$  (III), aus A., F. 202 bis 203°. Dieses isomerisiert sich beim Schmelzen, bei Krystallisation aus hochsd. Lösungsmm. wie Eg. oder durch Zufügen einiger Tropfen alkoh. KOH oder HCl zu seiner sd. alkoh. Lsg. zum *Stereoisomeren*,  $C_{18}H_{24}O_2$  (IV), aus sd. Essigsäure, F. 307°, das sich nicht acetylieren läßt. Durchleiten von  $O_2$  während der Isomerisation von

III zu IV mittels sd. alkoh. KOH ergab II,  $C_{18}H_{16}O_2$ , in konz.  $H_2SO_4$  tiefrot l. Mit Al-Pulver wird II in konz.  $H_2SO_4$  bei Temp. unterhalb von  $40^\circ$  reduziert zu 2,3,6,7,2',3',6',7-Octamethyl-10,10'-dihydrodianthranol,  $C_{36}H_{36}O_2$  (V), wl. in Bzl. u. anderen Lösungsm. — Red. von II mit großem Überschuß an Na in sd. Amylalkohol ergab 2,3,6,7-Tetramethyl-9,10-dihydroanthracen, das bei der Sublimation u. Vollendung der Dehydrierung durch Erhitzen mit Se auf  $250^\circ$  übergeht in I,  $C_{18}H_{18}$ , aus sd. Essigsäure, F.  $301^\circ$ , wl. in A., ll. in  $CS_2$ , scheint ein instabiles Pikrat zu liefern. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2323—31. Sept. Teddington, Middlesex.) BEHRLE.

**Fritz Mayer und Otto Stark, Studien in der Reihe des 1-Methylanthrachinons.** Die Darst. der 3-Methylphthalsäure wurde verbessert u. deren Anhydrid mit Bzl., Toluol u. p-Xylol zu den o-Benzoylbenzoesäuren u. weiter zu den Anthrachinonen, ferner mit Hydrochinon, Resorcin, Brenzcatechin, Toluhydrochinon u. Oxyhydrochinon direkt zu den Anthrachinonen kondensiert. Die Bildungsgeschwindigkeit ist in der 1-Methylanthrachinonreihe wesentlich geringer als in der 2-Reihe (vgl. GÜNTHER, Dissert., Frankfurt a. M. 1929). — Vff. haben auch die Synthese von ELBS (Journ. prakt. Chem. [2] 41 [1890]. 140; ferner E. P. 251 270 u. 253 911; C. 1928. II. 1820) in den Kreis ihrer Unters. gezogen. ELBS hat aus Di-p-xylylketon über das entsprechende Anthracenderiv. ein Trimethylanthrachinon von F.  $184^\circ$  dargestellt u. als die 1,4,6-Verb. beschrieben. Vff. haben einerseits 4-Methylphthalsäureanhydrid u. p-Xylol, andererseits 3,6-Dimethylphthalsäureanhydrid u. Toluol kondensiert u. nach beiden Verff. dasselbe Trimethylanthrachinon von F.  $143^\circ$  erhalten, welches zweifellos die 1,4,6-Verb. ist. Schließlich haben sie das ELBSsche Verf. nachgearbeitet u. ein Trimethylanthrachinon erhalten, welches nicht bei  $184^\circ$ , sondern, wie das Trimethylanthracen, bei  $227^\circ$  schmolz. Bei diesem Verf. muß an einer Stelle  $CH_3$ -Wanderung eingetreten sein. — Aus Di-mxylylketon hat ELBS 1,3,6-Trimethylanthrachinon (F.  $190^\circ$ ) dargestellt. Vff. haben durch Kondensation von 4-Methylphthalsäureanhydrid mit m-Xylol ein Gemisch von 2 Säuren u. weiter von 2 Trimethylanthrachinonen erhalten, welche letztere getrennt werden konnten. Eine der beiden Verbb. war mit der ELBSschen ident.

Versuche. o-Toluidin wurde über Isonitrosoacet-o-toluidid u. 7-Methylisatin in 3-Methyl-2-aminobenzoensäure übergeführt (vgl. C. 1929. II. 3009 u. STARK, Dissert., Frankfurt a. M. 1930), diese in sd.  $CH_3OH$  mit HCl-Gas in das Methylsterhydrochlorid. Daraus mit Soda der freie Ester, Kp.  $151^\circ$ . Weiter durch Diazork. 3-Methyl-2-cyanbenzoesäuremethyl ester, Kp.  $284^\circ$ , F.  $68-70^\circ$ . Daraus mit sd. HCl 3-Methylphthalsäure, F.  $154^\circ$ . Durch Erhitzen auf  $165^\circ$  das Anhydrid (I), F.  $117-118^\circ$ . — 3- u. 6-Methyl-2-benzoylbenzoesäure. I in Bzl. mit  $AlCl_3$  2 Tage gerührt, 6 Stdn. auf  $50^\circ$  erwärmt usw. Aus Bzl. gelbliche Nadeln, F.  $105-145^\circ$ . — 1-Methylanthrachinon. Aus vorigem mit konz.  $H_2SO_4$  (W.-Bad). F.  $171^\circ$ . — 3- u. 6-Methyl-2-p-toluybenzoesäure. Aus I u. Toluol. Aus Bzl. Nadeln, Erweichen  $120^\circ$ , F.  $155^\circ$ . — 1,6- u. 1,7-Dimethylanthrachinon. Aus vorigen über die Chloride. Aus A., F.  $110-120^\circ$ . — 3- u. 6-Methyl-2-[2',5'-dimethylbenzoyl]-benzoesäure. Aus I, p-Xylol u.  $AlCl_3$  in  $CS_2$ . Aus Bzl. Nadeln, F.  $194^\circ$ . Estergemisch, Kp.  $25$  248— $250^\circ$ . — 1,5,8-Trimethylanthrachinon,  $C_{17}H_{14}O_2$ . Über die Chloride. Aus Eg. gelbe Nadeln, F.  $146-147^\circ$ . — Trimethylanthron,  $C_{17}H_{16}O$ . Aus vorigem mit Zn-Staub u.  $NH_4OH$ . Aus Eg. Nadeln, Erweichen  $80^\circ$ , F.  $125^\circ$ . — 1-Methyl-5,8-dioxyanthrachinon,  $C_{15}H_{10}O_4$  (vgl. HAYASHI, C. 1928. I. 346). In  $AlCl_3$ -NaCl (5:1) bei  $160^\circ$  Gemisch von I u. Hydrochinon eingerührt, noch 45 Min. auf  $190^\circ$  erhitzt, W. u. HCl zugegeben, Prod. mit Soda gewaschen, mit Chlorbenzol ausgezogen. Aus Eg. rote Nadeln, F.  $238-238,5^\circ$ .  $H_2SO_4$ -Lsg. rotstichiger als beim Chinizarin, besonders bei Zusatz von  $B_2O_3$ . Diacetylderiv., aus Acetanhydrid gelbe Nadeln, F.  $224^\circ$ . Dibrossigester, rubinrote Krystalle. — 3- oder 6-Methyl-2-[2',5'-dioxybenzoyl]-benzoesäure. Wie vorst., aber nur 20 Min. bei  $180^\circ$ ; mit w. Soda ausgezogen. Aus Eg. gelbe Krystalle, F.  $230-231^\circ$ . — 1-Methyl-5,8-diaminoanthrachinon,  $C_{15}H_{12}O_2N_2$ . Dioxyverb. mit  $NH_4OH$  u. Na-Hydro-sulfit 8 Stdn. auf  $135-140^\circ$  erhitzt, Prod. mit w. 2-n. NaOH gewaschen, in Aceton l. Teil sublimiert. Violette Nadeln, F.  $205^\circ$ . Dibenzoylderiv., aus Nitrobenzol rote Nadeln, F.  $243^\circ$ . — 1-Methyl-5,8-di-p-toluidinoanthrachinon. Mit p-Toluidin, etwas HCl, Zn-Staub u.  $B_2O_3$  bei  $100^\circ$ . Aus Nitrobenzol blaugrüne Nadeln, F.  $219-220^\circ$ . — 1,6- oder 1,7-Dimethyl-5,8-dioxyanthrachinon. Wie oben mit Toluhydrochinon. Aus Eg. ziegelrote Nadeln, F.  $171-172^\circ$ .  $H_2SO_4$ -Lsg. blaustichig rot. Diacetylderiv., aus Eg. gelbe Nadeln, F.  $234^\circ$ . — 1-Methyl-5,6,8- oder -5,7,8-trioxyanthrachinon. 1. Mit Oxyhydrochinon. 2. Obige 5,8-Dioxyverb. in Eg. mit Pb-Tetraacetat verrieben, Dichinon mit Acetanhydrid u.  $H_2SO_4$  in das Triacetylderiv. übergeführt. Aus Chlorbenzol rote Nadeln, F.  $272-274^\circ$ .  $H_2SO_4$ -Lsg. blaustichig rot, gelb fluoreszierend. Triacetylderiv., aus Eg.



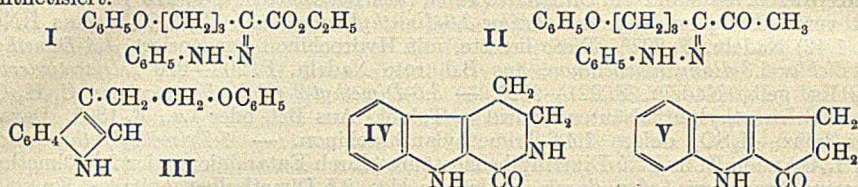
gelbe Nadeln, F. 182—184°. — *1-Methyl-5,7-dioxyanthrachinon*. Mit Resorein. Aus Nitrobenzol, dann Chlorbenzol gelbbraune Nadeln, F. 285—286°. *Diacetylderiv.*, aus Eg. gelbe Nadeln, F. 165—166°. — *1-Methyl-5,6-, -6,7- oder -7,8-dioxyanthrachinon*,  $C_{17}H_{14}O_4$ . Mit Brenzcatechin. Rohprod. mit Chlorbenzol ausgezogen. In Bzl. unl. Teil lieferte durch Vakuumsublimation citronengelbe Nadeln, F. >310°;  $H_2SO_4$ -Lsg. weingelb. Rest aus Bzl. rote Nadeln, F. 206—207°;  $H_2SO_4$ -Lsg. blautschig rot.

*4- oder 5-Methyl-2-[2',5'-dimethylbenzoyl]-benzoesäure*. Aus 4-Methylphthalsäureanhydrid u. p-Xylol. Aus Lg. Nadeln, F. 151°. — *1,4,6-Trimethylanthrachinon*,  $C_{17}H_{14}O_2$ . Aus voriger mit konz.  $H_2SO_4$ ; mit Toluol ausgezogen. Aus Eg. gelbe Nadeln, F. 143°. — *3,6-Dimethylphthalsäure* wurde aus p-Xylol u. Diäthylmaloesäure dargestellt. Bei dem Vers., die 2,5-Dimethyl-6-[diäthylacetyl]-benzoesäure mit Hypochlorit auf dem W.-Bad zu oxydieren, entstand ein Cl-haltiges Prod. (aus Eg. Blätchen, F. 215°) u. aus diesem mit verd.  $HNO_3$  im Rohr *4,5-Dichlor-3,6-dimethylphthalsäure*,  $C_{10}H_6O_4Cl_2$ , u. aus  $HNO_3$  (D. 1,42) Nadeln, F. 207°. Diese lieferte, mit Hydrochinon kondensiert, *1,4-Dimethyl-2,3-dichlor-5,8-dioxyanthrachinon*, aus Bzl. rote Nadeln, F. 209—210°; *Diacetylderiv.*, aus Eg. gelbe Nadeln, F. 221—222°. — *3,6-Dimethyl-2-p-toluylnzoesäure*,  $C_{17}H_{16}O_2$ . Aus 3,6-Dimethylphthalsäureanhydrid u. Toluol. Aus Bzl. oder Lg., F. 180°. Daraus mit konz.  $H_2SO_4$  obiges 1,4,6-Trimethylanthrachinon. — *?-Trimethylanthrachinon*,  $C_{17}H_{14}O_2$ , nach ELBS. 2,5-Dimethylbenzoesäure (durch Entaminieren der 2,5-Dimethyl-6-aminbenzoesäure oder durch Hydrolyse des 2,5-Dimethylbenzonnitrils; Kp. 268°, F. 132°) mit  $SOCl_2$  in das Chlorid übergeführt, dieses in p-Xylol mit  $AlCl_3$  2 Tage bei Raumtemp.,  $\frac{1}{2}$  Tag bei 50—60° gerührt, erhaltenes Keton (Hauptfraktion Kp.<sub>19</sub> 197°) 12 Stdn. am Luftkühler gekocht, gebildetes Trimethylanthracen (aus Eg. grünstichige Blättchen, F. 227°) mit  $CrO_3$  oxydiert. Nach Auskochen mit 2-n. NaOH u. Umkügen farblose Nadeln, F. 227°. — *4- u. 5-Methyl-2-[2',4'-dimethylbenzoyl]-benzoesäure*. Aus 4-Methylphthalsäureanhydrid, m-Xylol u.  $AlCl_3$  in  $CS_2$ . Trennung schwierig. — Über die Chloride in das Anthrachinongemisch übergeführt. Einmaliges Ausziehen mit Pae. ergab *1,3,7-Trimethylanthrachinon*,  $C_{17}H_{14}O_2$ , aus Eg. hellgelbe Nadeln, F. 128—129°. Rest mit Pae. im Soxhlet extrahiert; Rückstand war *1,3,6-Trimethylanthrachinon*,  $C_{17}H_{14}O_2$ , aus Eg. hellgelbe Nadeln, F. 192°. — *1,4-Dimethyl-5,8-dioxyanthrachinon*. Aus 3,6-Dimethylphthalsäureanhydrid u. Hydrochinon in  $AlCl_3$ -NaCl wie oben. Aus Bzl. rote Nadeln, F. 252—253°.  $H_2SO_4$ -Lsg. rot, gelbrot fluoreszierend. *Diacetylderiv.*, aus Eg. gelbe Nadeln, F. 181—182°. — *1,4,6-Trimethyl-5,8-dioxyanthrachinon*. Mit Toluhydrochinon. Aus Bzl. rote Nadeln, F. 218°.  $H_2SO_4$ -Lsg. wie vorst. *Diacetylderiv.*, citronengelbe Nadeln, F. 196—198°. — *1,4-Dimethyl-5,6,8-trioxyanthrachinon*. Mit Oxyhydrochinon bei 180°. Nach Ausziehen mit Bzl. aus Eg. rote Nadeln, F. 227—228°. *Triacetylderiv.*, aus Eg. gelbe Nadeln, F. 192°. — *1,4-Dimethyl-5,6,7-trioxyanthrachinon*. Mit Pyrogallol bei 175°. Wie vorst. braune Nadeln, F. 243°.  $H_2SO_4$ -Lsg. rot. *Triacetylderiv.*, aus Eg. gelbe Nadeln, F. 203°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2003—10. 16/9. 1931. Frankfurt a. M., Univ.)

LINDENBAUM.

**P. H. Groggins, A. J. Stirton und H. P. Newton**, *Untersuchungen über die Friedel-Crafts'sche Reaktion. Darstellung von 2-Aminoanthrachinon aus Phthalsäureanhydrid und Brombenzol*. (Vgl. C. 1931. I. 1611. 2264.) Durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Brombenzol in Ggw. von  $AlCl_3$  wird *4'-Brom-2-benzoylbenzoesäure*,  $C_{14}H_9O_3Br$ , F. 173°, daraus durch Ringschluß mit konz.  $H_2SO_4$  *2-Bromanthrachinon*, gelbe Nadeln vom F. 209,6° (korr.) u. durch Ammonolyse *2-Aminoanthrachinon* erhalten. Für die 1. Stufe wurde der Einfluß der Qualität von  $AlCl_3$ , des Verhältnisses Brombenzol: Anhydrid, von techn. Brombenzol, Rk.-Dauer u. -Temp., des Mechanismus des Zusammenmahlers der Komponenten, der Quantität von  $AlCl_3$  u. der Art seiner Zugabe untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabellen wiedergegeben. Daß die Ausbeute nicht mehr als 80—85% beträgt, ist eine Folge des zers. Einflusses von  $AlCl_3$  gegenüber Brombenzol. Aus demselben Grunde ist das überschüssige Brombenzol zu nur 90—93% zurückzugewinnen. Beim Ringschluß zum Bromanthrachinon mit 95%ig.  $H_2SO_4$  wurden bis 95% Ausbeute erhalten. Letztere steigt mit dem Grade der Verdünnung der Säure bei der Isolierung, während umgekehrt die Reinheit des Prod. abnimmt. Die Aminierung des Bromanthrachinons verläuft viel schneller als die des Chlorderiv. In Ggw. von  $Cu_2Cl_2$  bzw.  $Cu_2O$  wurde bei 180° Aminoanthrachinon in mehr als 98%ig. Reinheit u. über 90% Ausbeute erhalten. Untersucht wurde für diese Rk. der Einfluß von Katalysatoren, Temp., Rk.-Dauer, Verhältnis Bromanthrachinon:  $NH_3$ ,  $NH_3$ -Konz. u. die katalyt. Wrkg. von Metall- $NH_3$ -Verbb. (Ind. engin. Chem. 23. 893—99. Aug. 1931. Washington, Color and Farm Waste Division.) HELLR.

**Richard H. F. Manske**, *Synthese einiger Indolderivate*. Läßt man  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl$  auf eine alkal. Lsg. von  $\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -phenoxyvaleriansäureester einwirken (JAPP-KLINGE-MANNsche Rk.), so entsteht unter Abspaltung des Acetyls I, während die freie Säure bei der gleichen Rk. unter Abspaltung des  $CO_2H$  II liefert. Durch Anwendung der FISCHERSchen Indolsynthese auf I u. nachfolgende Eliminierung des  $CO_2C_2H_5$  wurde III erhalten, d. h. der Phenyläther des von JACKSON (C. 1931. I. 614) synthetisierten Tryptophols. — Nach dem Verf. von MANSKE u. ROBINSON (C. 1927. I. 2416) wurde  $\beta$ -[7-Methoxyindolyl-(3)]-propionsäure synthetisiert (vgl. auch BARRETT, PERKIN u. ROBINSON, C. 1930. I. 2567). — Die Synthese des *Tryptamins* (C. 1929. I. 3096) wurde jetzt mit dem Urethan als Zwischenprod. durchgeführt, aber die Ausbeute war auch hier mäßig. — Die Darst. von IV (vgl. C. 1927. I. 2416) wurde verbessert u. V neu synthetisiert.

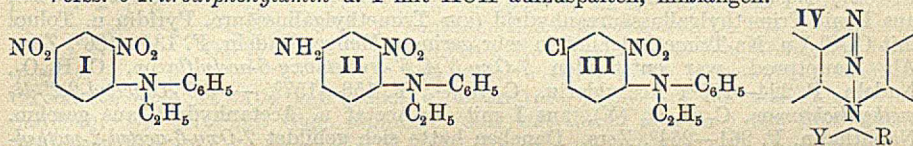


**Versuche.** 3-[ $\beta$ -Phenoxyäthyl]-indol-2-carbonsäureäthylester,  $C_{19}H_{19}O_3N$ . Eisk. alkoh. Lsg. von 105 g  $\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -phenoxyvaleriansäureester mit wss. Lsg. von 90 g KOH versetzt, im Kältegemisch  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl$ -Lsg. aus 40 g Anilin zugegeben, nach 30 Min. angesäuert, mit W. gefällt, dunkelrotes Öl (I) mit Ä. isoliert, in absol. A. mit konz.  $H_2SO_4$  1 Stde. gekocht, A. im Vakuum entfernt, mit W. u. viel Ä. behandelt. Ausbeute 40 g. Aus viel A. Nadeln, F. 135° (korr.). — *Freie Säure*,  $C_{17}H_{15}O_3N$ . Mit alkoh. KOH. Aus h. A. + Bzl. Nadeln, F. 166—167° (korr.). — 3-[ $\beta$ -Phenoxyäthyl]-indol,  $C_{16}H_{15}ON$  (III). Durch Erhitzen der vorigen mit Cu-Pulver auf 200° u. Vakuumdest. Aus Bzl.-Pae. Nadeln, F. 99° (korr.). Mit EHRLICHs Reagens rot. — 2,3-Dioxo-6-phenoxyhexan-3-phenylhydrazon,  $C_{18}H_{20}O_2N_2$  (II). 20 g  $\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -phenoxyvaleriansäureester mit 5 g KOH in 50% ig. A. über Nacht auf Eis stehen gelassen, mit W. verd., mit Ä. gewaschen,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl$ -Lsg. aus 7 g Anilin u. reichlich Na-Acetat zugeben, Öl in Ä. aufgenommen, mit Säure u. Alkali gewaschen usw. Aus Bzl. + PAe. hellgelbe Nadeln, F. 110° (korr.). —  $\beta$ -[2-Carboäthoxy-7-methoxyindolyl-(3)]-propionsäureäthylester,  $C_{17}H_{21}O_5N$ . Cyclopentanocarbonsäureester in KOH-Lsg. mit diazotiertem o-Anisidin wie oben umgesetzt, Hydrazon in absol. A. mit konz.  $H_2SO_4$  40 Min. gekocht, Prod. im Vakuum dest. (Kp., 225—243°), nach Erstarren mit Bzl.-Pae. gewaschen. Aus Bzl. oder A., F. 95—96° (korr.). — *Freie Dicarbonsäure*,  $C_{13}H_{13}O_5N$ . Mit alkoh. KOH. Aus A., F. 232° (korr.) unter  $CO_2$ -Entw. —  $\beta$ -[7-Methoxyindolyl-(3)]-propionsäure,  $C_{12}H_{13}O_3N$ . Aus voriger mit Cu-Pulver bei 235—240°; aus Soda umgefällt. Aus 20% ig. A., dann W. Platten, F. 146° (korr.). — Di- $\beta$ -indolyl-(3)-äthyl-harnstoff,  $C_{27}H_{29}ON_4$ .  $\beta$ -Indolyl-(3)-propionsäureazid (l. c.) mit W. gekocht, harziges Prod. mit Säure u. Alkali gewaschen. Aus A. Nadeln, F. 159° (korr.). — [ $\beta$ -Indolyl-(3)-äthyl]-carbamid-säuremethylester,  $C_{12}H_{14}O_2N_2$ . Dasselbe Azid im Hochvakuum getrocknet, in absol.  $CH_3OH$  mehrere Stunden gekocht, eingengt, Nd. (vgl. unten) abfiltriert, verdampft, Harz mit Ä. ausgezogen. Aus Ä. + PAe. perlige Platten, F. 82° (korr.). — *Tryptamin*. Vorigen (roh) auf 100° erwärmt, mit gleichem Gewicht Phthalsäureanhydrid auf 230° erhitzt, weiter wie l. c. — Obiger Nd. ist *symm. Di- $\beta$ -indolyl-(3)-propionyl-hydrazon*,  $C_{22}H_{22}O_2N_4$ , aus viel A. Nadeln, F. 237° (korr.). Mit EHRLICHs Reagens orangerot. — 2-Oxo-2,3,4,5-tetrahydro-3-carbolin (IV).  $\beta$ -Indolyl-(3)-propionsäureazid in 80% ig. Essigsäure allmählich bis zum Kochen erhitzt, mit W. gefällt, Prod. mit Soda gewaschen. Aus A., F. 185° (korr.) (vgl. ASHLEY u. ROBINSON, C. 1928. II. 245). — 2-Oxodihydro-pentindol,  $C_{11}H_9ON$  (V). Cyclopentandion-(1,2)-monophenylhydrazon in A.-konz. HCl (1:1) 30 Min. erhitzt, mit h. W. gefällt, Nd. mit W., NaOH, A. gewaschen. Aus Eg. Prismen, F. 248—249° (korr.). (Canadian Journ. Res. 4. 591—95. Juni 1931. Ottawa [Canada], National Res. Labor.)

LINDENBAUM.

**Frederick Robert Storrie und Stanley Horwood Tucker**, *Synthesen in der Carbazolreihe*. Die angebliche Synthese des 3-Nitro-N-äthylcarbazols. Die schon von STEVENS u. TUCKER (C. 1923. III. 1523) angezeifelte Synthese des p-Nitroäthylcarbazols von DELÉTRA u. ULLMANN (C. 1904. I. 1568) wird von den Vff. näher untersucht. Bei der alkal. Red. des 2,4-Dinitro-N-äthylidiphenylamins (I) mit Na-Trisulfid entsteht

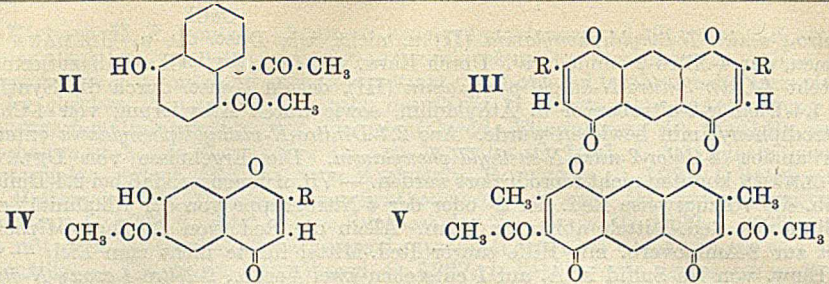
2-Nitro-4-amino-N-äthyl-diphenylamin (II) u. nicht, wie DELÉTRA u. ULLMANN annehmen, das 4-Nitro-2-aminoderiv. Durch Einw. von Cu oder CuCl auf diazotiertes II entsteht 4-Chlor-2-nitro-N-äthyl-diphenylamin (III), dessen Konst. durch die Synthese aus 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol u. Äthylanilin, sowie durch Äthylierung von 4-Chlor-2-nitrodiphenylamin bewiesen wurde. Aus 2,4-Dinitro-N-methyl-diphenylamin entsteht ganz analog 4-Chlor-2-nitro-N-methyl-diphenylamin. Die Ergebnisse von DELÉTRA u. ULLMANN konnten nicht reproduziert werden. — Vff. nehmen an, daß bei 2,4-Dinitroverb. die vorzugsweise Red. der 2- oder der 4-Nitrogruppe von der Alkalinität oder Acidität des Red.-Mittels abhängen kann. Allein die Red. von 2,4-Dinitrodiphenylamin zur 2-Aminoverb. mit Hilfe saurer Red.-Mittel führte nicht zum Ziel. — Bei der Einw. von Na-Sulfid in A. auf I entstehen zwei Verb., 2-Nitro-4-oxo-N-äthyl-diphenylamin (?) u. Aminoazo-N-äthyl-diphenylamin. Erstere wurde auch nach NISBET (C. 1927. II. 2294) dargestellt. Die von NISBET angegebene Bruttogleichung:  $2 \text{RNO}_2 + 3 \text{CH}_2\text{R}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{R} = \text{R}_2\text{N}_2\text{O} + 3 \text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{R} + 3 \text{H}_2\text{O}$  wird angezweifelt. — Vff. erhielten N-Äthyl- u. N-Methylcarbazol durch Einw. von NaOH-Lsg. auf N-Äthyl- u. N-Methyl-diphenylamin-2-diazoniumchlorid. Im Gegensatz zur GRAEBE-ULLMANNschen Carbazolsynthese wird hierbei die Bldg. von alkylierten Triazolinen (etwa IV) bezweifelt. — 2-Nitro-4-carboxy-4'-methyl-diphenylamin gab mit  $\text{KMnO}_4$  p-Toluidin u. 3-Nitro-4-oxycarbonsäure an Stelle des erwarteten 3,6-Dicarboxycarbazols. — Verss. o-Nitrodiphenylamin u. I mit KOH aufzuspalten, mißlangen.



Versuche. 2-Nitro-4-amino-N-äthyl-diphenylaminhydrochlorid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$  (II). Durch Red. von I mit Na-Trisulfid. Blättchen, F. 183—185° (Zers.). Daraus mit  $\text{NH}_3$  die Base, F. 86°. 2-Nitro-4-oxo-N-äthyl-diphenylamin (?),  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{N}_6$ . Entweder durch Red. von I mit  $\text{Na}_2\text{S}$  oder aus I mit Benzoin u.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ -Lsg. in A. Orangefarbene Krystalle, F. 152—153°. Durch 20-std. Einw. von  $\text{Na}_2\text{S}$  auf I entsteht Amino-azo-N-äthyl-diphenylamin (?),  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_6$ . Dunkelrote Krystalle aus Bzl., F. 194°. — 4-Chlor-2-nitro-N-äthyl-diphenylaminhydrochlorid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$  (III). Aus 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol u. Äthylanilin in Ggw. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , durch Einw. von Äthylsulfat auf 4-Chlor-2-nitrodiphenylamin, durch Erhitzen einer wss. Lsg. von 2-Nitro-N-äthyl-diphenylamin-4-diazoniumchlorid mit Cu-Bronze oder CuCl in HCl. Aus A. dunkelrote Platten, F. 81—82°. — 2-Nitro-4-amino-N-methyl-diphenylaminhydrochlorid,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$ . Durch Red. von 2,4-Dinitro-N-methyl-diphenylamin analog II. Dunkelrote Prismen, F. 177 bis 178° (Zers.). 4-Chlor-2-nitro-N-methyl-diphenylamin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ . Rotorange Prismen, F. 70—72°. — o-Nitro-N-methyl-diphenylamin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ . Durch Methylierung von o-Nitrodiphenylamin neben einem Prod. vom F. 172°. Dunkelrotes Öl mit Fischgeruch, Kp.<sub>15</sub> 203°. o-Amino-N-methyl-diphenylamin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$ . Aus dem vorigen mit Sn + HCl. Viscoses gelbes Öl, Kp.<sub>15</sub> 182—184°. o-Acetamido-N-methyl-diphenylamin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ . Neben einem Prod. vom F. 118° bei der Acetylierung des vorigen. F. 87—89°. N-Methylcarbazol, Kp. 250—310°. Aus A. F. 88°. — o-Nitro-N-äthyl-diphenylamin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ . Darst. dieser u. der folgenden Verb. wie beim Methylderiv. Aus Lg. F. 50—51°. o-Amino-N-äthyl-diphenylamin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$ . Kp.<sub>15</sub> 200°. Bei langdauernder Red. der Nitroverb. oder bei der Einw. von  $\text{Na}_2\text{S}_2$  entsteht o-Amino-diphenylamin. N-Äthylcarbazol. Aus A. F. 70°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2255—63. Sept. Glasgow, Univ.)

BERSIN.

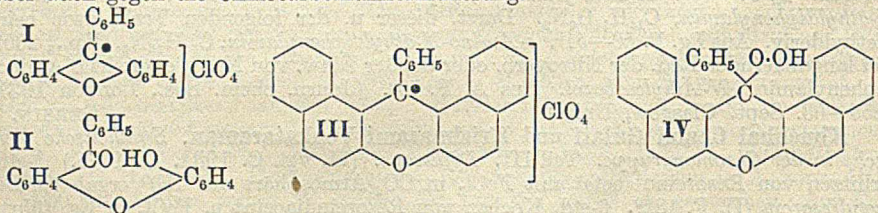
Khushhal Chand Gulati und Krishnasami Venkataraman, Synthetische Versuche in der Chromongruppe. Teil III. Diflavone. (II. vgl. C. 1931. II. 1575.) 3-std. Erhitzen von Resorcindiacetat mit  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre auf 180° ergab 4,6-Diacetylresorcin (I), F. 182°. 6-std. Kochen von Resorcindiacetat u.  $\text{FeCl}_3$  in Eg. führte zu Resacetophenon-2-monoacetat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$  (II), Nadeln aus sd. W., F. 119—120°. Zugabe von  $\text{ZnCl}_2$  zu Resorcindiacetat bei 130° u. Weitererhitzen bis zu plötzlichem Temp.-Anstieg lieferte Resacetophenon, F. 142°. Erhitzen von Resorcindiacetat mit  $\text{AlCl}_3$  ließ II neben Nadeln vom F. 83—84° entstehen. — Diflavon,  $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (III, R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). aus I mit Benzoesäureanhydrid u. Na-Benzozat (180—185°, 8 Stdn.), Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 281—282°, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schwach gelb l. mit grünlicher Fluorescenz. Daneben war entstanden 7-Oxy-6-acetylflavon,  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (IV, R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), Nadeln



aus verd. Essigsäure, F. 123°. — 4',4'-Dimethoxydiflavin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6$  (III, R =  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ ), aus I mit Anissäureanhydrid u. Na-Anisat, gelbe Nadeln aus wss. Pyridin, F. 192°, Zers., ging mit Acetanhydrid u. wss. HJ über in 4',4'-Dioxydiflavin,  $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , Nadeln aus A., F. 317°, das mit sd. Acetanhydrid (+ Pyridin) das Prod.  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_8$ , Nadeln aus A., F. 204—205°, lieferte. Durch Sättigen des alkal. Filtrats des 4',4'-Dimethoxydiflavons mit  $\text{CO}_2$  wurde noch isoliert 7-Oxy-4'-methoxy-6-acetylfavin,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5$ , Nadeln, F. 160—161°. — 7-Oxy-3',4'-dimethoxy-6-acetylfavin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6$  (IV, R =  $\text{C}_6\text{H}_3[\text{OCH}_3]_2$ ), aus I mit Veratrumsäureanhydrid u. Na-Veratrat, gelbe Nadeln aus Eg., F. 182°; Acetylderiv.,  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_7$ , F. 141°. — 3',4',5',3'',4'',5''-Hexamethoxydiflavin, aus I mit Trimethylgallussäureanhydrid (aus Trimethylgallussäure, Pyridin u. Toluol mit  $\text{COCl}_2$ ) u. Na-Trimethylgallat in sehr geringer Menge, Nadeln, F. 134—136°, Zers. Als Hauptprod. war entstanden 7-Oxy-3',4',5'-trimethoxy-6-acetylfavin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7$ , Nadeln, F. 224—225°; Acetylderiv.,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_8$ , F. 156—157°. — 3,3'-Diacetyl-2,2'-dimethyldichromon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6$  (V), aus I mit Na-Acetat u. Acetanhydrid, aus geschm. Naphthalin, F. 261—264°, Zers. Daneben hatte sich gebildet 7-Oxy-6-acetyl-2-methylchromon,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$  (IV, R =  $\text{CH}_3$ ), Nadeln, F. 134—135°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2376—81. Sept. Lahore, Forman Christian Coll.)

BEHRLE.

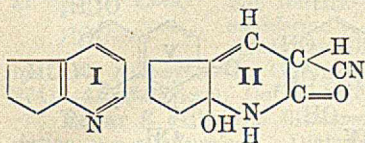
F. Quint und W. Diltthey, *Zur Kenntnis der Oxydation von Pyreniumsalzen. (Über Pyreniumsalze. XIX.)* (XVIII. vgl. C. 1931. II. 1859.) Zu dieser Nomenklatur vgl. C. 1929. II. 1291. — Gleich dem Benzopyreniumperchlorat (XVIII. Mitt.) werden auch die Phenylxantheniumperchlorate durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydiert, allerdings, wie zu erwarten, nicht in 2,3-Stellung. Z. B. wird I unter Ablösung eines Kerns vom zentralen C-Atom zu II oxydiert, dessen Konst. durch Synthese des Methyläthers bewiesen wurde: — Über den Rk.-Verlauf gab die Oxydation von III Aufschluß, denn hier gelang es, das zu erwartende Hydroperoxyd IV in Substanz zu fassen. IV zeigt alle Eig. des von WIELAND u. MAIER (C. 1931. II. 49) beschriebenen Triphenylmethylhydroperoxyds, ist aber beständiger als dieses. Es krystallisiert anscheinend mit jedem Lösungsm. — Als Eingriffsstelle des  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei diesen Oxydationen ist nunmehr das heteropolare C-Atom anzusehen. In die hier befindliche Lücke lagert sich das  $\text{H}_2\text{O}_2$  ein unter nachfolgender Abspaltung von  $\text{HClO}_4$ . Die Faßbarkeit der Hydroperoxyde hängt von ihrer Beständigkeit ab. Ist diese gering, so erfolgt Umlagerung unter Ringspaltung, wobei immer am früheren heteropolaren C-Atom eine CO-Gruppe entsteht, während das andere Ende das OH aufnimmt. — Diese Befunde sprechen entschieden gegen die Oxonium-, aber auch gegen die Chinocarboniumformulierung.



Versuche. Phenylxantheniumperchlorat,  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Cl}$  (I). Nach GOMBERG u. CONE (LIEBIGS Ann. 370 [1909]. 160). Nach Abdest. des Ä.-Bzl.-Gemisches in Eg. mit 70%ig.  $\text{HClO}_4$  gefällt. — 2-[2'-Oxyphenoxy]-benzophenon,  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (II). Suspension von I in Eg. mit Perhydrol versetzen, nach Lsg. (ca. 3 Stdn.) u. beginnender Krystallisation vorsichtig W. zusetzen. Aus Lg. Prismen, aus verd. A. seidige Nadelchen, F. 104°, l. in h. verd. NaOH, beim Erkalten gelbe Blättchen des Na-Salzes.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. gelb. Zn-Staubdest. liefert 9-Phenylxanthen u. wenig Phenol. — Methyläther,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$ .

1. Aus **II** in sd. A. mit 50%ig. KOH u. h.  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ . 2. Synthese: Gemisch von je 1 Mol. o-Oxybenzophenon, o-Bromanisole,  $\text{CH}_3\text{ONa}$ -Lsg. u. etwas Cu-Pulver verdampfen, 2—3 Stdn. erhitzen, aus A. (Kohle) umkristallisieren. Perlmutterglänzende Blättchen, F. 128—129°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. gelb. Wird durch  $\text{AlCl}_3$  in sd. Bzl. zu **II** entmethyliert. — Verb.  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (**IV**). Aus Phenylidibenzoxanthenumperchlorat (**III**) (l. c.) wie oben. Aus Bzl.-PAe. Prismen mit 1  $\text{C}_6\text{H}_6$ , aus Aceton mit 1  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ , F. 167—168° (Zers.), aus Pyridin-PAe. mit 1  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ , F. ca. 127°, meist ll., unl. in Alkalien.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. braunrot, schwach grün fluoreszierend, nach einigen Tagen blauviolett, orange gelb fluoreszierend. Macht J aus KJ in Eg. oder Aceton frei. Liefert in Eg. mit  $\text{HClO}_4$  glatt **III** zurück. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2082—86. 16/9. 1931. Bonn, Univ.) LINDENBAUM.

**Willard C. Thompson**, *Synthese des 5,6-Dihydropyridins*. (Vgl. C. 1931. I. 2757.) Analoga zu dem von EGUCHI im Schieferöl entdeckten 5,6-Dihydropyridin (**I**) (vgl. C. 1929. I. 330) werden in Destillaten aus californ. Rohkerosin vermutet. Die von THOMPSON u. BAILEY aufgefundene Base  $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}$  (vgl. C. 1931. I. 2757), die wahrscheinlich ein Dihydropyridazin darstellt u. die Möglichkeit nahelegt, daß ringförmige N-Basen vom Pyridintypus in Petroleumdestillaten vorkommen, steht strukturell zu **I**

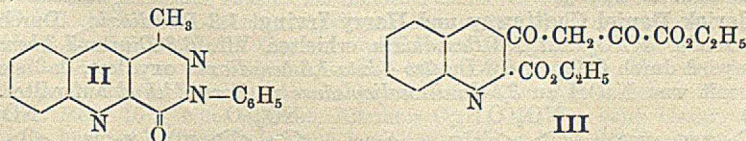


in ähnlicher Beziehung wie Acridin zu Chinolin. In Anlehnung an die Synthese des 5,6,7,8-Tetrahydrochinolins aus Cyclohexanon durch v. BRAUN (vgl. C. 1930. I. 1796) wurde nun **I** vom Cyclopentanon aus synthetisiert. Da die Ausbeute im Ganzen gering war, konnte eine Reinigung durch fraktionierte Dest. nicht vorgenommen werden,

Oxydation nach SKRAUP gab jedoch Chinolinsäure, ident. mit der aus Chinolin erhaltenen. Die physikal. Eig. stimmen völlig mit denen der Base von EGUCHI aus Schieferöl überein.

**Versuche.** 2-Oxymethylencyclopentanon. Aus Cyclopentanon, Äthylformiat u. Na in absol. A., F. 73°. — 2-Keto-3-cyan-7a-oxy-1,2,3,5,6,7a-hexahydropyridin,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$  (**II**). Aus dem vorigen u. Cyanacetamid in wss. A. in Ggw. von Piperidin. Schm. nicht bis 310°. Gibt mit konz. HCl bei 120—130° 2-Oxy-5,6-dihydropyridin-3-carbonsäure,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ , F. 272°, Zers. Daraus mit konz. HCl bei 120—130° u. 150 bis 160° 2-Oxy-5,6-dihydropyridin,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}$ , F. 187—188°, Pikrat. Mit  $\text{POCl}_3$  u.  $\text{PCl}_5$  bei 120—130° 2-Chlor-5,6-dihydropyridin,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{NCl}$ , F. 70—71°. Wird mit Zn-Staub u. konz. HCl in 5,6-Dihydropyridin,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}$ , (**I**) übergeführt, Kp.<sub>750</sub> 199°,  $n_D^{25} = 1,5407$ . Pikrat, F. 181—182°. Daraus mit Permanganat Chinolinsäure. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3160—64. Aug. 1931. Austin, Univ. of Texas.) HELLRIEGEL.

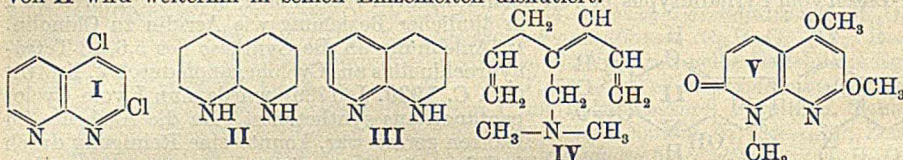
**Georg Koller und Hildegard Ruppersberg**, *Über das 3-Chinolylmethylketon*. Daß die C. 1929. II. 746 u. o-Aminobenzaldehyd u. Acetonmonoacetalster über den Ester  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$  u. dessen zugehörige Carbonsäure erhaltene Verb.  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ON}$  das 3-Chinolylmethylketon (**I**) darstellt, wird durch Rkk. des durch die benachbarte CO-Gruppe aufgelockerten  $\text{CH}_3$ , sowie durch Grignardierung der CO-Gruppe zum entsprechenden Carbinol bestätigt. Das Phenylhydrazon des obigen 2-Carbonsäureäthylesters von **I** geht in der Hitze in eine vermutlich aus einem Chinolinkomplex u. einem mit diesem in 2,3-Stellung kondensierten hydrierten Pyridazinring bestehende Verb. **II** über. Da bei der Verseifung der durch Kondensation von Acetondioacetalster mit o-Aminobenzaldehyd gebildeten Verb.  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$  eine mit der 2-Carbonsäure von **I** ident. Säure (F. 141°) entsteht, kommt für erstere Formel **III** in Betracht.



**Versuche.** Isonitrosverb. von **I**,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$ . Mit Amylnitrit u.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ , aus A., F. 172° (Zers.). — 2,3-Dichinolyl,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2$ . Aus **I** u. o-Aminobenzaldehyd, F. 175°. — 3-Chinolylstyrylketon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ON}$ . Aus **I** u. Benzaldehyd, F. 123°. Gibt bei der Oxydation Benzaldehyd, Benzoesäure u. Chinolin-3-carbonsäure, F. 275°. — Dimethyl-3-chinolylcarbinol,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ON}$ . Durch Grignardierung von **I**, F. 120—121,5°. Pikrat, F. 191°. — 3-Acetylchinolin-2-carbonsäureäthylesterphenylhydrazon,  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$ , aus A. F. 167° (Zers.). Gibt beim Erhitzen im  $\text{CO}_2$ -Strom 2-Phenyl-3-oxo-4,5-chinolino-

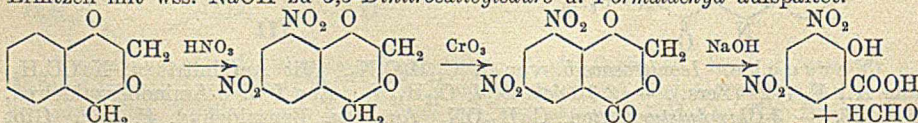
6-methylpyridazindihydrid-(2,3)  $C_{18}H_{13}ON_3$  (II), aus A., F. 244°. (Monatsh. Chem. 58. 238—44. Aug. 1931. Wien, II. Chem. Lab. d. Univ.) HELLRIEGEL.

**Georg Koller** und **Ehrenfried Kandler**, *Über das Dekahydro-1,8-naphthyrin und andere Naphthyrinabkömmlinge*. Bei der Red. des 2,4-Dichlor-1,8-naphthyrins (I) mit Na u. A. wurde eine Base  $C_8H_{16}N_2$  (II) erhalten, die sich mit Pd zu  $C_8H_{10}N_2$  dehydrieren ließ. Letztere wird auf Grund der Bldg. des Nitrosamins  $C_8H_9ON_3$  als Tetrahydro-1,8-naphthyrin (III) u. entsprechend II als Dekahydronaphthyrin aufgefaßt. Der Abbau von II durch erschöpfende Methylierung führte über ein Gemenge zweier Jodmethylate zu einer stark ungesätt. Base  $C_{10}H_{17}N$ , die bei der katalyt. Hydrierung eine gesätt. Base  $C_{10}H_{23}N$  lieferte. Letztere wurde mit synthet. 2-Propyl-n-pentyl-dimethylamin identifiziert, u. der Base  $C_{10}H_{17}N$  wird demgemäß die Konst. eines 2-Propenylpentadienyldimethylamins (IV) zugeschrieben. Die Zers. der beim Abbau von II dargestellten diquaternären Basen lieferte als leichtflüchtige bas. Nebenprodd. Di- u. Trimethylamin. — 2,4-Dimethoxy-1,8-naphthyrin gibt ein Jodmethylat, das durch Oxydation in V übergeht, also  $CH_3J$  in 8 angelagert haben muß. Der Abbau von II wird weiterhin in seinen Einzelheiten diskutiert.



**Versuche.** Dekahydro-1,8-naphthyrin,  $C_8H_{16}N_2$  (II). Aus I mit Na in A., F. 119—121° aus PAe. Daraus mit Pd bei 220° III,  $C_8H_{10}N_2$ , aus PAe. F. 68—70°. Pikrat, F. 231°. Nitrosamin,  $C_8H_9ON_3$ . Aus III mit  $KNO_3$  in  $H_2SO_4$ . Gelbe Nadeln aus PAe., F. 79—81°. Goldsalze von II:  $C_8H_{18}N_2Cl_2Au$ , F. 135° (Zers.) u.  $C_8H_{17}N_2Cl_4Au$ , F. 166—167° (Zers.). — Base  $C_{10}H_{17}N$  (IV). Entjodung des Gemenges der Jodmethylate von II. Beim Eindampfen der Lsg. der quaternären Basen teilweise Zers. Kp.<sub>11</sub> 82 bis 83°. Jodmethylat,  $C_{11}H_{20}NJ$ , gibt beim Abbau nach EMDE einen ungesätt. KW-Stoff u. Trimethylamin. — Base  $C_{10}H_{23}N$ . Durch katalyt. Hydrierung von IV, Kp.<sub>27</sub> 77 bis 80°. Goldsalz,  $C_{10}H_{24}NCl_4Au$ , F. 158—160°. Jodmethylat, Zers. 212°. — Synthese des 4-Methyl-n-heptyldimethylamins: 2-Methyl-n-pentyljodid-(I),  $C_6H_{13}J$ . Aus 2-Methyl-n-pentanol-(1) mit  $J_2$  u. P. Kp.<sub>12</sub> 53—55°. Gibt mit Na-Acetessigester 2-Methyl-n-pentylacetessigester,  $C_{12}H_{22}O_3$ , Kp.<sub>12</sub> 120—124°. Daraus 4-Methyl-n-heptanol-(I),  $C_8H_{18}O$ , das mit  $J_2$  + P 4-Methyl-n-heptyljodid-(I) gibt, Kp.<sub>13</sub> 92—95°. Mit Dimethylamin 4-Methyl-n-heptyldimethylamin,  $C_{10}H_{23}N$ , Kp.<sub>28</sub> 75°. Öl. Goldsalz, F. 47—49°. Jodmethylat, F. 185° (Zers.), nicht ident. mit dem Jodmethylat der Base  $C_{10}H_{23}N$ . — Synthese des 2-Propyl-n-pentyl-dimethylamins: Di-n-propylmalonsäurediäthylester. Aus Malonester, Na u.  $C_3H_7Br$  in absol. A., Kp. 248—249°. Freie Säure, F. 158°. Durch  $CO_2$ -Abspaltung Dipropyllessigsäure, Kp. 218°. Äthylester, Kp. 183°. Gibt mit Na u. A. erhitzt, 2-Propyl-n-pentanol-(I),  $C_8H_{18}O$ , Kp. 179°. Aus dem Jodid,  $C_8H_{17}J$ , Kp.<sub>14</sub> 90° mit  $NH(CH_3)_2$  2-Propyl-n-pentyl-dimethylamin,  $C_{10}H_{23}N$ , Kp.<sub>vak.</sub> 74—76°. Goldsalz, F. 160—161°. Jodmethylat, Zers. 215°. Ident. mit dem der Abbaubase  $C_{10}H_{23}N$ . 2,4-Dimethoxy-1,8-naphthyrinjodmethylat-(8),  $C_{11}H_{13}O_2N_2J$ . Aus A. F. 212°. Gibt bei der Oxydation mit  $K_2[FeCy_6]$  2,4-Dimethoxy-8-methyl-1,8-naphthyrin-(7),  $C_{11}H_{12}O_3N_2$ . Aus W. F. 137—138°. (Monatsh. Chem. 58. 213—37. Aug. 1931. Wien, II. Chem. Lab. d. Univ.) HELLRIEGEL.

**Frederick Daniel Chattaway** und **Harry Irving**, *1,3-Benzdioxin*. Durch Einw. von rauchender  $HNO_3$  auf 1,3-Benzdioxin erhielten Vff. 6,8-Dinitro-1,3-benzdioxin. Letzteres wird durch  $CrO_3$  zu 6,8-Dinitro-4-keto-1,3-benzdioxin oxydiert, daß sich beim Erhitzen mit wss. NaOH zu 3,5-Dinitrosalicylsäure u. Formaldehyd aufspaltet.



**Versuche.** 6-Acetamido-1,3-benzdioxin,  $C_{10}H_{11}O_3N$ . Durch Einw. von Na, auf eine Lsg. von 6-Nitro-1,3-benzdioxin in Acetanhydrid oder durch Acetylierung der Aminoverb. Rhomb. Plättchen, F. 224° (Zers.). — 1,3-Benzdioxin. Durch Red. der Nitroverb., Diazotieren u. Verkochen. Fl. von angenehmem Geruch, unl. in W.,

ll. in organ. Lösungsmm. F. 12,5°. Kp.<sub>754</sub> 210—211°, Kp.<sub>20</sub> 100,5—101,5°. D.<sup>20</sup>/<sub>4</sub> 1,174, n<sub>D</sub><sup>20</sup>/<sub>2</sub> = 1,5478. Mol.-Refr. 36,78 (ber. 36,63). — 6,8-Dinitro-1,3-benzdioxin, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Prismen, F. 135—136°. — (Mit M. Goebb.) 6,8-Dinitro-4-keto-1,3-benzdioxin, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, Prismen, F. 196,5—197,5°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2492—94. Sept. Oxford, The Queens College.)

BERSIN.

**Arthur W. Dox**, *Sauerstoffäther des Barbitals*. Hydrolyse von 2,2,4,6-Tetrachlor-5,5-diäthylidihydropyrimidin (I) (aus Barbital mit PCl<sub>5</sub>) gab an Stelle des enol. Tautomeren (II) des Barbitals (5,5-Diäthylbarbitursäure) als Zers.-Prod. nur Diäthylmalonitril (vgl. C. 1931. I. 3238), dagegen läßt sich in I u. 2,4,6-Trichlor-5-sek.-butylpyrimidin Cl mittels Na-Alkoholat gegen Alkoxy austauschen (vgl. MERKATZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 52 [1919]. 876). Das aus I gewonnene Tetraäthoxyderiv. gab bei Hydrolyse mit konz. HCl *Diäthylsessigsäure* (Kp. 192—193°) u. in nahezu quantitativer Ausbeute NH<sub>4</sub>Cl, letzteres ein Beweis für die Bindung des Alkyls an O. Bei Bindung an N müßte Äthylamin entstehen.

$$\begin{array}{l} \text{HOC}=\text{N} \\ \text{II } \text{R}_2\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \text{HOC}=\text{N} \end{array}$$

Versuche. 2,4,6-Trialkoxy-5-sek.-butylpyrimidine: Methoxylderiv., C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Kp. 245—250°. Äthoxylderiv., C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Kp. 260—264°. Propoxylderiv., C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Kp. 285—300°. Butoxylderiv., C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Kp. 310—315°. — 2,2,4,6-Tetraalkoxy-5,5-diäthylidihydropyrimidine: Äthoxylderiv., C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Kp. 3 122 bis 123°. Butoxylderiv., C<sub>24</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Kp. 3 180—183°. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2741—44. Juli 1931. Detroit, Res. Lab. of Parke, Davis and Co.) HELLRIEGEL.

**Edgar S. Hill**, *Die Wirkung von Eisen und von Cyaniden auf die spontane Oxydation von Dialursäure*. Dialursäure wird auf die Abhängigkeit ihrer Oxydabilität vom Eisen untersucht; sie ist als Zellkernsubstanz von Interesse, deren Bedeutung für die Zellatmung aus der Tatsache hervorgeht, daß kernfreie Zellen nur sehr langsam atmen. Dialursäure geht bei der Autoxydation in Alloxantin u. Alloxan über, was in Abhängigkeit vom p<sub>H</sub> von HILL (C. 1930. I. 2740) früher geprüft wurde. Es ergab sich, daß im selben Bereich wie die chem. Oxydation (p<sub>H</sub> = 7,0—7,4) die Autoxydation eines in Quarz rekrystallisierten, sicher weniger als 10<sup>-7</sup> g Fe in 2 g enthaltenden Präparates ein Optimum zeigte, daß die Geschwindigkeit aber bei 6,8 u. 7,6 nach beiden Seiten zu einem Minimum abfiel. Bereits 0,0001 mg Fe steigerte die Geschwindigkeit auf beiden Seiten des Optimums. Am Optimum selbst bewirkte es keine Steigerung, offenbar weil die Sauerstoffzufuhr nicht genügend rasch erfolgte. KCN bringt die Fe-Wrkg., nicht aber die spontane Autoxydation der Dialursäure zum Verschwinden. Die Oxydation der Dialursäure — genau ebenso liegen nach GERWE (Dissertation Cincinnati, 1930) die Verhältnisse beim Cystein — entspricht überraschend den Oxydationsvorgängen in der lebenden Zelle. (Journ. biol. Chemistry 92. 471—81. Aug. 1931. Univ. of Cincinnati, Department of Biochemistry.) BERGMANN.

**Håkan Sandqvist** und **Edvard Bengtsson**, *Zur Frage der Bruttoformel des Sitosterins*. Bei der Anwendung der von SANDQVIST u. GORTON (C. 1930. II. 2785) für Stigmasterin benutzten Methode der Best. des Äquivalentgewichtes durch quantitative Verseifung der Acetate auf die von SANDQVIST u. HÖK (C. 1931. I. 3015) aus schwed. Tallöl isolierten Verb. Sitosterin u. Dihydrositosterin ergaben sich die Formeln C<sub>29</sub>H<sub>49</sub>OH bzw. C<sub>29</sub>H<sub>51</sub>OH, während bisher stets C<sub>27</sub> angenommen wurde. Beim Cholesterylacetat führte die Methode zum richtigen Resultate. Die Formel mit C<sub>29</sub> ergab sich auch für MERCKESCHES Phytosterin. Das nach BONSTEDT (C. 1928. II. 673) an  $\gamma$ -Sitosterin reiche Sterin aus Sojabohnen besitzt — wie Unters. verschiedener Fraktionen zeigte — besitzt gleichfalls sicher eine höhere Formel als C<sub>27</sub>. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2167—71. 16/9. 1931. Stockholm, Chem. Abt. d. Kgl. Pharmazeut. Inst.) BERGM.

**Håkan Sandqvist**, **John Gorton** und **Edvard Bengtsson**, *Notiz über Lignocerin-säure und -alkohol aus der Sulfatseife*. Der äth. oder petroläth. Extrakt der Sulfatseife (Na-Salze des Tallöls) enthält im krystallisierenden Anteil neben Phytosterinen (vgl. vorst. Ref.) 10% eines aliph. Alkohols C<sub>24</sub>H<sub>49</sub>OH, der beim Umkrystallisieren aus A. die leichter l. Sterinfraktionen begleitet. Die weitere Reinigung erfolgt durch Abfiltrieren der noch nicht erkalteten Lsg. von den Krystallen; die letzten Spuren der ungesätt. Sterine werden durch Behandeln der Acetate in Chlf. mit überschüssigem Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure (vgl. ANDERSON u. NABENHAUER, C. 1924. II. 1697) beseitigt. — Bei Aufnahmen der Sulfatseife in W. bleiben die Sterine gel., aus dem Rückstand wird nach Extraktion des Lignocerinalkohols mit Ä. aus den unl. Na-Salzen mit HCl die Säure C<sub>24</sub>H<sub>45</sub>O<sub>2</sub> in Freiheit gesetzt. Dieselbe Säure entsteht bei Oxydation des obigen Alkohols. Umkrystallisieren aus Aceton, bei Umkrystallisieren

aus A. erfolgt teilweise Veresterung. Alkohol u. Säure schmelzen ebenso wie die aus Buchenholztee-Rohparaffin gewonnenen etwas niedriger als synthet. n-Tetrakosanol u. n-Tetrakosansäure (BRIGL u. FUCHS, C. 1922. III. 243), aber die FF. der Methyl ester der Säuren stimmen überein. Die Unterschiede im F. werden durch Anwesenheit von analyt. nicht nachweisbaren Verunreinigungen erklärt.

Versuche. *Lignocerinalkohol*  $C_{24}H_{50}O$ . Schuppen aus A., Nadeln aus Aceton; F. 75—76°. *Acetat* aus A., Schuppen; F. 54—55,8°. — Oxydation des Alkohols in Eg.-Lsg. mit  $CrO_3$  bei 60°. Säure als Na-Salz gefällt. Die Na-, K- u.  $NH_4$ -Salze sind in W. u. k. A. unl. *Lignocerin säure*  $C_{24}H_{48}O_2$ , aus Aceton kleine Nadeln; F. nach mehrfachem Umkrystallisieren 81,2—82°; F. der direkt aus Sulfatseife gewonnenen Säure 80,3—81°. Keine Differenz des Misch-F. Fraktioniertes Ausfällen mit Li-Acetat zerlegt nicht in Fraktionen. *Methyl ester* durch Einleiten von HCl in die methylalkoh. Lsg., Schuppen; F. 58—59,8°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2172—74. 16/9. 1931. Stockholm, Pharmaz. Inst.)

LEMBERG.

J. R. Katz, J. C. Derksen und W. F. Bon, *Zur Polymorphie hochmolekularer Substanzen. I. Über amorphe und krystallinische Gelatine und über das Wesen des Gelatinierungsprozesses bei der Gelatine.* (Vgl. C. 1931. I. 449. 3574.) Nachdem bereits bei einer Reihe natürlicher hochmolekularer Substanzen (Cellulose, Stärke, Kautschuk u. a.) das Auftreten zweier, meist krystalliner Formen beobachtet wurde, untersuchen Vff. Gelatine ebenfalls in dieser Richtung. Sie finden, daß gewöhnliche Gelatine ( $\beta$ -Form genannt, dem Röntgenbild nach größtenteils krystallin) beim Erhitzen im zugeschmolzenen Röhrchen (kein W.-Verlust) auf 100° scheinbar schmilzt u. dann nach Abschrecken in Eiswasser oder fl. Luft ein neues, fast amorphes Diagramm zeigt ( $\alpha$ -Gelatine). Bei 5-std. Erhitzen ist 65° die Grenztemp., oberhalb der Umwandlung eintritt.  $\alpha$ -Gelatine ist trocken beständig, „retrogradiert“ aber nach Quellung u. Trocknen bei 20° zu  $\beta$ -Gelatine. — Ferner untersuchen Vff. den Gelatiniervorgang röntgenograph., mit dem Ergebnis, daß das Gelatinesol die  $\alpha$ -Form u. das Gel die  $\beta$ -Form zeigt. Dieser Vorgang beruht also auf einer Art Krystallisation. Mit dieser Anschauung stimmen auch die Tatsachen überein, daß Gelatine durch Thermolyse ihr Gelatiniervermögen einbüßt, u. daß es unter besonderen Umständen (Elektrolytfreiheit) gelingt, Gelatine aus ihren Lsgg. auszufällen. 2 Röntgendiagramme im Original. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50. 725—31. 15/6. 1931. Amsterdam, anorgan. Lab. d. Univ.)

KLAGES.

H. L. Haller und F. B. La Forge, *Rotenon. XIV. Die Beziehung zwischen der optischen Aktivität einiger Rotenonderivate und der Struktur der Tubasäure.* (XIII. vgl. SMITH u. LA FORGE, C. 1931. II. 2020.) Vff. halten es im Gegensatz zu TAKEI u. Mitarbeitern (C. 1931. II. 66) nicht für erwiesen, daß der Rest der Tubasäure im Rotenon wirklich enthalten ist. Der Hauptgrund dafür ist die Tatsache, daß Derritol,  $C_{21}H_{22}O_6$ , ebenso wie Rotenon Tubasäure u. Isotubasäure liefert; die Funktionen der O-Atome im Derritol sind sämtlich bekannt; das indifferente O-Atom in der Tubasäure kann nicht dasselbe sein wie das im Rotenon; außerdem ist die bei der hydrolyt. Spaltung des Lactonringes entstehende OH-Gruppe für die Bldg. von Tubasäure erforderlich. — Nach der von TAKEI (l. c.) aufgestellten Konst. müßte Dihydrorotenonsäure sehr leicht Desoxydihydrorotenonsäure liefern, doch sind dahingehende Vers. erfolglos geblieben. Ebenso ist es nicht gelungen, aus Rotenon ein prim. Abbauprod. mit der in Tubasäure enthaltenen Isopropenylgruppe oder ein methoxylfreies Deriv. zu erhalten. — Aus den Drehungsvermögen von Rotenonderivv. konnten einige Schlüsse auf die Struktur der Tubasäure gezogen werden. Rotenon enthält 2 Asymmetriezentren. Das eine (I) verschwindet bei der Darst. von Dehydroderivv., das andere (II) bei der Umlagerung des Rotenons u. seiner Derivv. in die Isoverb.; Dehydrorotenon ist noch opt.-akt., Dehydroisorennon nicht mehr. Weiter wurde gefunden, daß auch bei der katalyt. Hydrierung des Lactonringes (zu den Desoxyssäuren) ein Asymmetriezentrum verschwindet; wird aber der Lactonring durch Hydrolyse geöffnet, wie bei der Bldg. von Derrissäure (BUTENANDT, C. 1928. II. 1448), so bleibt die Aktivität bestehen. Dehydridihydrorotenonsäure ist inakt., Derrissäure ist akt., Isoderrissäure inakt. Da die Derrissäure aus Dehydrorotenon entsteht, verdankt sie ihre Aktivität dem Zentrum II. Man kann daraus schließen, daß die O-Brücke der Lactongruppe an ein Asymmetriezentrum gebunden ist, das noch 1 H enthält; bei der Hydrierung nimmt das Zentrum noch 1 H auf u. verliert seine Aktivität, bei der Hydrolyse bleibt die Aktivität bestehen. Rotenol, Derritolmethyläther u. Dehydrorotenol sind akt., die aus ihnen durch Hydrierung entstehenden Verb. sind inakt. — Ein weiterer Grund gegen die

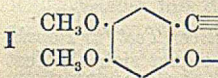


primäre Natur der Tubasäure liegt darin, daß Rotenol die Netorsäure,  $C_{12}H_{14}O_5$ , liefert, die  $CH_3O$ -Gruppen u. ein indifferentes O-Atom enthält, u. darin, daß Rotenol leichter Tubasäure liefert als Rotenon selbst. Da für die Bldg. von Tubasäure die Lactongruppe notwendig ist, muß diese Verb. ein O-Atom an einem asymm. C-Atom enthalten. Die C. 1930. II. 2138 geäußerte Ansicht, daß die von TAKEI u. Mitarbeitern (C. 1929. II. 1017) aufgestellte Tubasäureformel unrichtig ist, wird dadurch neu gestützt. Verss., Verb. zu synthetisieren, die den Formeln von TAKEI u. den Vff. entsprechen, sind bisher nicht gelungen. — Rotenonsäure u. Dihydrorotenonsäure werden beim Kochen mit alkoh. KOH nicht gespalten, sondern racemisiert. — Bei der Red. nach CLEMMENSEN erhält man aus *Dihydrorotenon* das *Dihydrodesoxyrotenon*, aus Rotenon u. aus Isorotenon das Desoxyisorotenon.

Versuche.  $[\alpha]_D^{20}$  ist, wo nicht anders angegeben, in Chlf. bestimmt. *d,l*-Rotenonsäure,  $C_{23}H_{24}O_6$ , durch Kochen von *Rotenonsäure* ( $[\alpha]_D^{20} = +45^\circ$ ) mit alkoh. KOH. Krystalle aus A. oder Methanol, F. 184°. — *Dihydrorotenonsäure*. Die stets beigemengte Rotenonsäure läßt sich durch Isomerisierung zu  $\beta$ -Dihydrorotenon u. nachfolgende Behandlung mit Alkali abtrennen. Dihydrorotenonsäure zeigt dann F. 216° (aus 50%ig. A.),  $[\alpha]_D^{20} = +67^\circ$  ( $c = 7,8$ ). — *d,l*-Dihydrorotenonsäure, durch Kochen von  $\beta$ -Dihydrorotenonsäure mit alkoh. KOH oder aus *d,l*-Rotenonsäure u.  $H_2 + PtO_2$  in Äthylacetat. Krystalle aus 50%ig. A., F. 194°. — *Oxyrotenonsäure*,  $C_{23}H_{24}O_7$ , aus *d,l*-Rotenonsäure u.  $H_2O_2$ , in verd. KOH bei 60°. Krystalle aus 50%ig. A., F. 133°. — *d,l*- $\beta$ -Dihydrorotenon,  $C_{23}H_{24}O_6$ , durch Isomerisierung von *d,l*-Rotenonsäure. Krystalle aus Methanol, F. 171°; wurde einmal mit F. 176° erhalten. Gibt bei der Oxydation mit J u. K-Acetat in A.  $\beta$ -Dihydrorotenon u. seine Acetylverb. — *Dehydro- $\beta$ -dihydrorotenon*, aus *d,l*- $\beta$ -Dihydrorotenon u.  $K_3Fe(CN)_6$  in sd. wss. alkoh. KOH. Krystalle aus Chlf. + Methanol, F. 269°. — *Desoxyisorotenon*,  $C_{23}H_{24}O_5$ , aus Rotenon u. Isorotenon durch Red. mit amalgamiertem Zn u. HCl in Eg. Krystalle aus Eg., F. 165—166°.  $[\alpha]_D^{20} = -113,2^\circ$ . — *Rotenol*,  $[\alpha]_D^{20} = -77,3^\circ$ . *Dehydrodihydrorotenol*,  $[\alpha]_D^{20} = -8,05^\circ$ . *Dihydroderritolmethyläther*,  $[\alpha]_D^{20} = -32,8^\circ$ . *Rotenonsäure*,  $[\alpha]_D^{20} = +45^\circ$ . *Dihydrorotenon*,  $[\alpha]_D^{20} = -123,2^\circ$ . *Dihydrorotenonsäure*, *Dehydrodihydrorotenonsäure* (in Chlf. + A.), *Methylerritolsäure* (in Chlf. + A.), *Dehydrodihydrorotenonsäure*, *Isoderritol* u.  $\beta$ -*Dihydrorotenon* sind opt.-inakt. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3426—31. Sept. 1931. Washington, Bureau of Chemistry and Soils.) OSTERTAG.

E. P. Clark, Deguelin. III. Die Orientierung der Methoxylgruppen im Deguelin, Tephrosin und Rotenon. (II. vgl. C. 1931. II. 1435.) Die bei der Oxydation von Dehydrodeguelin erhaltene Oxydimethoxybenzoesäure ist wahrscheinlich 2-Oxy-4,5-dimethoxybenzoesäure (vgl. C. 1931. II. 253). Ein Vers., diese Säure durch Diazotieren u. Verkochen von 2-Amino-4,5-dimethoxybenzoesäure darzustellen, war erfolglos. Die Säure wurde deshalb durch Erhitzen mit Anilin decarboxyliert; das so erhaltene 1-Oxy-3,4-dimethoxybenzol ist noch nicht bekannt; die Konst. wurde durch Vergleich mit einem aus 4-Aminoveratrol dargestellten Präparat festgestellt. — Angesichts der Eig. des Deguelins läßt sich mit einiger Sicherheit aussagen, daß die freie OH-Gruppe der Oxydimethoxybenzoesäure durch Spaltung einer indifferenten O-Bindung (Furan- oder Pyranring) entsteht; Deguelin enthält demnach die Atomgruppierung I; dieselbe Gruppierung findet sich auch im Rotenon u. im Tephrosin (vgl. C. 1931. I. 1459. II. 1435). TAKEI u. Mitarbeiter (C. 1931. II. 66) haben in ihrer Rotenonformel eine andere Verteilung von  $CH_3O$  u. C-Substituent im methoxylierten Ring angenommen; dieser Teil der dort gegebenen Rotenonformel ist sicher irrtümlich.

Versuche. 2-Oxy-4,5-dimethoxybenzoesäure,  $C_9H_{10}O_6$ , aus Dehydrodeguelin u.  $KMnO_4$  in Aceton. Tafeln u. Stäbchen aus verd.  $H_2SO_4$ , F. 210° (Zers.), bei manchen Präparaten 213°. Gibt in A. mit  $FeCl_3$  Blaufärbung. — *Asaron-säure*,  $C_{10}H_{12}O_4$ , aus 2-Oxy-4,5-dimethoxybenzoesäure u. Dimethylsulfat in alk. Lsg. F. 144°. Gibt mit rauchender  $HNO_3$  in Eg. 1-Nitro-2,4,5-trimethoxybenzol (gelbe Nadeln aus A., F. 130°), mit Br in Eg. 1-Brom-2,4,5-trimethoxybenzol (Prismen aus A., F. 54—55°). — 1-Oxy-3,4-dimethoxybenzol,  $C_8H_{10}O_3$ , durch Erhitzen von 2-Oxy-4,5-dimethoxybenzoesäure mit Anilin oder in geringer Menge durch Eintragen der Diazolsg. aus 1-Amino-3,4-dimethoxybenzol in  $CuSO_4$ -Lsg. bei 150° unter Durchleiten von Dampf. Stäbchen u. Tafeln aus Dibutyläther + PAe., F. 79—80°. Gibt mit  $FeCl_3$  schwache Rosafärbung. 3,5-Dinitrobenzoesäureester,  $C_{15}H_{12}O_6N_2$ , Krystalle aus verd. A., F. 158°. — 4-Nitroveratrol. Man fügt 20 g Veratrol in 20 g Eg. unter Rühren bei 0° zu 25 ccm konz.  $HNO_3 + 50$  ccm W., hält 1 Stde. bei 0° u. läßt dann auf Zimmertemp. ansteigen.



Ausbeute 81,5%. Krystalle aus verd. Methanol. F. 95—96°. Daraus durch Red. mit Sn-Schwamm u. konz. HCl 4-Aminoveratrol, Krystalle aus Ä., F. 80—81°. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3431—36. Sept. 1931. Washington, Bureau of Chemistry and Soils.) OSTERTAG.

[russ.] Nikolaj Nikolajewitsch Iwanow, Spezifische Unterscheidung der Eiweißkörper. Moskau-Leningrad: Ogis-Snabkoopig 1931. (33 S.) Rbl. 0.80.

[russ.] Ssergej Stepanowitsch Perow, Die Casein-Säure (Zum Eiweißproblem). Moskau: Eiweißlabor. der Landw. Akad. 1931. (83 S.) Rbl. 2.—.

## E. Biochemie.

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

**Sergius Morgulis**, Studien über die Inaktivierung der Katalase. III. Zerstörung der Katalase durch Wasserstoffsperoxyd. Unter Mitarbeit von I. Bercovici. (II. vgl. C. 1930. II. 576.) Die Zerstörung der Katalase durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, die durch steigende Temp. gesteigert wird, hängt noch stärker von dem Grad der Pufferung ab. Bei ausreichender Pufferung ist die Katalasewrkg. direkt proportional der Enzymkonzentration u. unabhängig von der Konz. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Bei ungenügender Pufferung nimmt die Wrkg. der Katalase mit steigender Konz. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ab. (Journ. biol. Chemistry 92. 377—83. Juli 1931. Nebraska, Omaha, Univ.) HESSE.

**Rudolf Weidenhagen**, Über die Disaccharidspaltung durch  $\alpha$ -Glucosidase. Erwiderung auf die gleichnamige Arbeit von K. Myrbäck. Im Gegensatz zu MYRBÄCK (C. 1931. II. 1865) wurde der neutrale Phosphatauszug von Colitrockenbakterien enzymat. wirkungslos gefunden. Eine Toluolautolyse zeigte schwache Wrkg. auf Maltose u. Saccharose. In Übereinstimmung damit wuchs das Bact. sowohl in maltose- als auch in saccharosehaltigem Hefewasser. (Ztschr. physiol. Chem. 200. 279. 3/9. 1931. Berlin, Institut f. Zuckerind.) WEIDENHAGEN.

**Helena Borchardt** und **Hans Pringsheim**, Über Malzamyase und Kartoffelamyase. Eine Reinigung der Malzamyase (Adsorption an Al-Hydroxyd B u. Elution mit Phosphatpuffer oder NH<sub>3</sub> bei pH 6—8) hatte keine Trennung der beiden von OHLSSON (C. 1930. II. 931) beschriebenen Amylasen zur Folge. Im wss. Malzauszug wie auch bei der Kartoffelamyase, deren Reinigung nicht gelang, überwiegt die verzuckernde Amylaseform ( $\beta$ -Amylase nach OHLSSON). Die Kartoffelamyase ist der Malzamyase nahe verwandt; sie bildet insofern ein Zwischenstück zwischen der Malzamyase mit viel  $\beta$ -Amylase u. wenig  $\alpha$ -Amylase u. der nach OHLSSON (C. 1930. I. 2905) einheitlichen Taka-( $\alpha$ )-Amylase, als in der Kartoffelamyase weniger  $\beta$ -Amylase im Vergleich zur  $\alpha$ -Amylase enthalten sein dürfte als im Gerstenferment. Bei gereinigter Pankreasamyase wurde in Übereinstimmung mit OHLSSON ein Überwiegen der  $\alpha$ -Amylase gefunden. (Biochem. Ztschr. 239. 193—200. 31/8. 1931. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) WEIDENHAGEN.

**James B. Sumner** und **J. Stanley Kirk**, Antiurease. Nach Injektion von kryst. Urease (vgl. C. 1930. I. 2431) bei Ratten, die langsam an derartige Injektionen gewöhnt sind (anderenfalls tritt bei diesen Injektionen bald Tod ein), wird ein Serum erhalten, daß die Wrkg. der Urease stark hemmt. (Science 74. 102. 24/7. 1931. Virginia, Univ.) HESSE.

**A. von Beznák** und **K. Szeöke**, Über den Zusammenhang von Guanidinstoffwechsel und Aktivität der Leberarginase bei parathyreopriv tetanischen Hunden. Die Wirksamkeit der Leberarginase wurde nach EDELBACHERS Methode bestimmt. Es hat sich gezeigt, daß die Leber von tetan. Hunden keine wesentliche Verminderung der Arginasewirksamkeit erleidet. (Biochem. Ztschr. 239. 159—62. 31/8. 1931.) NORD.

**Chao-Chi-Chen**, Gefärbtes, denaturiertes Eieralbumin als qualitativer Test für Pepsin und Trypsin. Mit Nilblau gefärbtes alkali-denaturiertes Albumin eignet sich als Test für Trypsin, während Preußischblaualbumin für Pepsin anwendbar ist. Die Methode ist sehr empfindlich. Ein Teil käufliches Pepsin oder Pankreatin gibt in der Verdünnung 1 : 10 000 unfehlbar in 15 Min. Färbung. Es ist zu empfehlen, eine Kontrolle mit aufgekochter Enzymflsg. mitlaufen zu lassen. (Chinese Journ. Physiol. 5. 159—60. 15/5. 1931. Peiping, Mediz. College, Biochem. Abtlg.) WEIDENHAGEN.

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

**A. H. Meyer**, Einige vernachlässigte Bodenfaktoren im Pflanzenwachstum. Topfkulturen von Buchweizen, Alfalfa, Hafer u. Mais auf Quarz u. reinem Sand mit einer

Nährsg. aus  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  u.  $\text{FeCl}_3$  ( $\text{pH} = 7,1$ ). Zusätze von Kaolin zeigten immer erhebliche Wachstumsförderung. Dies wird nicht allein auf die geringe Verunreinigung durch seltenere Elemente zurückgeführt, sondern auch auf die Fähigkeit zur Absorption der wachstumshindernden, giftigen Ausscheidungen, welche bei der Zers. der Pflanzenwurzel auftreten. Weitere Verss. mit Zusätzen von B, Zn, Al, Mn, J, Cu u. F in l. Form. Die größte wachstumsfördernde Wrkg. zeigte Mn, dann folgen J, Al, Zn u. B. Cu u. F zeigten keine Wrkg. (Journ. amer. Soc. Agronomy 23. 606—25. 28/8. 1931. Wisconsin Agric. Exp. Stat.) W. SCHULTZE.

W. Zaleski und L. Notkina, *Beiträge zur Frage des Hexosenabbaues in der Pflanze*. IV. Mitt. *Zur Frage nach dem Mechanismus der stimulierenden Wirkung des Luftsauerstoffs auf die postmortale Alkoholgärung der Erbsensamen*. (III. vgl. C. 1929. I. 909.) Luft- $\text{O}_2$  steigert die A.-Gärung des nativen Erbsenmehls. Die Größe der Extragärung (Unterschied der vom Mehl in der Luft u. im Vakuum gebildeten  $\text{CO}_2$ - u. A.-Menge) hängt von der Sorte u. Qualität der Erbsensamen ab. Wenn die Samen ihre Keimfähigkeit verlieren, hat das Mehl keine Extragärung. Das Mehl der gekeimten Samen zeigt Extragärung nur in den allerersten Stadien der Keimung. Zwecks Aufklärung der stimulierenden Wrkg. der Luft wurde versucht, die Luft durch H-Acceptoren zu ersetzen. Es erwies sich, daß nur Methylblau u.  $\text{CH}_3\text{CHO}$  die A.-Gärung der Erbsenmehle steigern. In  $10^{-3}$ -Konz. hemmt KCN die A.-Gärung des Mehles an der Luft um 51—54%, die Extragärung vollständig. (Biochem. Ztschr. 213. 406 bis 413.) SCHÖNFELD.

W. Zaleski und E. Schatalowa-Zaleskaja, *Beiträge zur Frage des Hexosenabbaues in der Pflanze*. V. Mitt. *Über den Gehalt und die Wirksamkeit der Oxydoreduktase in der Pflanze. Beiträge zur Frage nach dem Zusammenhang von Anoxybiose und Oxybiose*. (IV. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Die Befähigung der Pflanzensamen u. -knospen zur A.-Bldg. u. Acetaldehydumwandlung ist relativ groß. Ärmer sind an Oxydoreduktase die unterird. Reservestoffbehälter. Die Schädigung der Gewebs- u. Zellstruktur beeinflußt die Wirksamkeit der Oxydoreduktase bei den verschiedenen Pflanzenorganen verschieden stark. Am stärksten wird dabei die Gärung in ihrem Anfangsstadium herabgesetzt. Während der Nachreife der Samen fällt ihre Befähigung zur Alkoholgärung nur infolge einer Veränderung des Mediums ab. Die Annahme der Bldg. von Zymogenen ist entbehrlich. Die Gärungsfermente werden in den Samen in einer hinreichenden Menge deponiert. Die Leguminosensamen zeichnen sich durch die große Befähigung zur A.-Bldg. u. Acetaldehydumwandlung aus. Die Steigerung der Wrkg. der Oxydoreduktase während der ersten Stadien der Keimung der Samen hängt nur von einer Veränderung des Mediums ab, bei der der Luftsauerstoff eine wichtige Rolle spielt. Die Pflanze reguliert den Umfang u. die Geschwindigkeit des Zuckerabbaues durch die Bldg. oder den Verbrauch von Aktivatoren verschiedener Art. In einigen Fällen antworten die Pflanzenorgane auf die Verwundung durch eine Bldg. von H-Acceptoren, die die Geschwindigkeit des Abbaues steigern. Sehr selten verbraucht die Pflanze den bei der vorangegangenen Anoxybiose gebildeten A. zur Resynthese. Die Fruchtkörper von Champignon u. auf Peptonlg. kultiviertem Aspergillus niger sind reich an Oxydoreduktase u. können je nach Bedingungen A. bilden. (Biochem. Ztschr. 214. 343—56. Charkow, Pflanzenphysiol. Lab.) KOBEL.

R. Newton und W. R. Brown, *Fällung der Proteine von Pflanzensäften durch Kälte*. Fünftsd. Einw. von  $-7^\circ$  verursacht maximale Präcipitation der Proteine des Preßsaffes von Blättern unagehärteter, im Gewächshaus gezogener Pflänzchen von Winterweizen. Die Wrkg. zugesetzten Zuckers als Schutz gegen die Fällung durch Kälte wächst mit der Konz. (bis etwa 8%). Diese Zuckerkonz. kann man häufig bei winterharten Weizensorten im Freiland feststellen. Saccharose u. Dextrose haben die gleiche Wrkg. Ausstriche des Preßsaffes, denen verschiedene Mengen verd. Säuren oder Basen zugesetzt sind, zeigen u. Mk., daß maximale Präcipitation zwischen  $\text{pH} = 5,1$  bis 7,3 eintritt. Zugesetzter Zucker vermindert die Fällung durch Säuren, Basen oder „Aussalzen“. Zufügen von Säure oder Salz in Mengen, die an sich nicht ausreichen, unmittlbar eine mkr. sichtbare Fällung zu ergeben, verursacht eine Erhöhung einer nachfolgenden Fällung durch Kälte; ebenso Entfernung der natürlich vorhandenen Elektrolyte durch Dialyse. Zusatz von Säure, Basen oder alkal. Pufferlsgg. bewirkt das Gegenteil. Zufügter Zucker stabilisiert die Preßsaftproteine unter allen diesen Bedingungen. Die Fällung durch Kälte ist so wie die durch Säuren u. Basen irreversibel. — Es wird geschlossen, daß die Hauptursache der Frostfällung Dehydration,

ist u. daβ Eisbdg., Acidität u. Salzkonz. beitragende Faktoren sind. (Canadian Journ. Res. 5. 87—110. Juli 1931. Univ. Alberta.) TAUBOCK.

**P. Boyesen Jensen**, *Über Wachstumsregulatoren bei Bakterien*. Vf. berichtet über Verss. zur Isolierung von „Wachstumsregulatoren“ aus Mikroorganismen. Er fand, daβ in einer großen Anzahl von Bakterien Stoffe vorhanden sind, die die Wachstumsgeschwindigkeit der *Avenacoleoptile* beschleunigen. (Biochem. Ztschr. 236. 205—10. 25/6. 1931. Kopenhagen, Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) CHARGAFF.

**P. W. Wilson und W. H. Peterson**, *Die Energetik der heterotrophen Bakterien*. Die bei den Stoffwechselprozessen von Bakterien freiwerdende Energie kann 2 bis 100 mal so groß sein als die von den Zellen dargestellte. Teilweise wird sie infolge der Irreversibilität der durch die Organismen bewirkten Prozesse sofort in Wärme übergeführt; ein Teil der zur Arbeit verfügbaren freien Energie wird für Zellwachstum u. Synthese benutzt. Die Bewegung erfordert scheinbar nur einen geringen Teil der gesamt verfügbaren Energie. Es scheint, daß der größte Teil der freien Energie 1. in Oberflächenenergie verwandelt wird, 2. osmot. Arbeit vollbringt, 3. Gleichgewichtsbedingungen in der Zelle verschiebt u. 4. wahrscheinlich die Oxydations-Reduktionspotentiale erhält. Eventuell erscheint die Energie als Wärme. — Die Rk.-Wärme der Gärung von verschiedenen Bakterienarten variiert von 5 kcal oder weniger bis über 50 kcal pro Mol vergorenes Kohlenhydrat. Die freie Energie (Standard) einer Anzahl untersuchter Rkk. ist 2—3 mal größer als die Rk.-Wärme. — Energet. Unterss. der N-Bindung durch den Aerobier *Azotobacter* haben gezeigt, daß unter optimalen Bedingungen eine Wirksamkeit von wenigstens 10% erreicht wird. Der Anaerobier *Clostridium pasteurianum* ist ebenso wirksam, wenn die freiwerdende Energie u. nicht das verbrauchte Kohlenhydrat als Kriterium benutzt wird. Es ist wahrscheinlich, daß die wirkliche N-Bindung exotherm. durch Red. von N unter anaeroben Bedingungen vor sich geht. — Die Daten über die N-Bindung durch *Leguminosobakterien* in Verb. mit der Pflanze deuten darauf hin, daß die Wirksamkeit wahrscheinlich größer ist als bei *Azotobacter* u. daß die wirkliche N-Bindung durch eine exotherme Rk. geschieht. (Chem. Reviews 8. 427—80. Juni 1931. Departments of Agricultural Chemistry and Agricultural Bacteriology, Univ. of Wisconsin, Madison.) KOBEL.

**G. Sseliber, R. Katznelsson und A. Ssedych**, *Zersetzung der Fette bei der Sulfat-Reduktion durch Mikroorganismen*. I. Inhaltlich ident. mit dem 2. Teil der C. 1928. II. 1781 referierten Arbeit. (Arch. Sciences biol., Moskau [russ.] 31. Nr. 1. 25—31. 1931.) SCHÖNFELD.

**Oddo Casagrandi**, *Adsorption von Eisen durch B. lactozym alpha Mezzadroli*. Das Bakterium vermag unl. Eisenverb. zu lösen u. als organ. Verb. in sich abzulagern. (Giourn. Biol. appl. Ind. chim. 1. 41—46. April 1931. Padua.) GRIMME.

**Ryohei Takata**, *Die Verwendung von Mikroorganismen für menschliche Nahrungsmittel*. XI. *Sterine des Mycels von Aspergillus oryzae*. (X. vgl. C. 1930. I. 605.) Aus 1 kg getrocknetem Hefemycel wurde nach der Methode von HEIDUSCHKA u. LINDNER (C. 1929. II. 51) 2,8 g, aus 1 kg frischen Mycels 2,1 g krystallin. *Sterin* gewonnen. Beide Sterine waren ident.; Nadeln, F. 147—148°; F. des Acetats 187—188°; zeigt die Rkk. von LIEBERMANN-BURCHARD, HESSE-SALKOWSKI, GIRARD, ROSENHEIM usw. Das bestrahlte Sterin war, ebenso wie Dorschleberol, wirksam in der Heilung von Rachitis. Das Sterin scheint dem Fungisterin von TANRET nahe zu stehen u. gewisse Mengen eines Ergosterins zu enthalten. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 268B—69B.) SCHÖNFELD.

**Ryohei Takata**, *Die Verwendung von Mikroorganismen für menschliche Nahrungsmittel*. XII. *Grundlegende Studien über die Kultur von Aspergillus oryzae*. I. *Beziehung zwischen dem Wachstum des Mycels und den Bios-Substanzen*. (XI. vgl. vorst. Ref.) *Aspergillus oryzae* wächst gut in einem gereinigten synthet. Medium mit hoch raffinierter Sucrose als einziger C-Quelle; es vermag also in biosfreiem Medium zu wachsen. Das Wachstum von *A. oryzae* u. *Saccharomyces Sake* wurde in verschiedenen Bioskonz. untersucht. Das Wachstum von *S. Sake* war etwa proportional der Biosmenge, während das Wachstum von *A. oryzae* nur bis zu einer bestimmten Bioskonz. zunahm (bis 0,1 g Hefe pro 100 cem Nährmedium), ein größerer Biosgeh. hatte tox. Wrkg. In einem hoch gereinigten, biosfreien Medium entwickelte Sporen von *A. oryzae* ergaben ein biosreiches Mycel u. auch das Medium war bereits in den ersten Kulturperioden sehr reich an Biossubstanz. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 269B bis 270B.) SCHÖNFELD.

**Ryohei Takata**, *Die Verwendung von Mikroorganismen für menschliche Nahrungsmittel*. XIII. *Grundlegende Studien über die Kultur von Aspergillus oryzae*. II. *Beziehung zwischen dem Mycelwachstum und der Pufferstärke des Mediums*. (XII. vgl. vorst. Ref.) Das Wachstum von *Aspergillus oryzae* wird durch das  $p_H$  stark beeinflusst, u. zwar besteht eine gewisse Grenze der H-Ionenkonz. für das Wachstum des Mycels. Die Beziehungen wurden näher untersucht unter Anwendung von K-Citrat u. K-Acetat als Puffersubstanzen. Stärkstes Mycelwachstum wurde bei einer Konz. von 0,005 Mol K-Citrat pro Liter beobachtet in Medien, in welchen der N aus physiol. sauren Stoffen, wie  $NH_4$ -Salze, bestanden hat; in Medien mit physiol. neutralen oder alkal. N-Substanzen (Nitrat, Harnstoff) war die Umwandlungsgeschwindigkeit des  $p_H$  relativ klein, deshalb war auch der Einfluß der Puffersubstanz auf das Mycelwachstum ebenfalls klein. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 270B—71B.) SCHÖNFELD.

**Ryohei Takata**, *Die Verwendung von Mikroorganismen für menschliche Nahrungsmittel*. XIV. *Grundlegende Studien über die Kultur von Aspergillus oryzae*. III. *Die Beziehung zwischen dem  $p_H$  des Mediums und der Mycelausbeute*. (XIII. vgl. vorst. Ref.)  $p_H$ -Optima waren zwei vorhanden, bei  $p_H = 4,5$  (4,4—4,7) u.  $p_H = 5,6$  (5,5—6,0). Die  $p_H$ -Grenze für das Wachstum von *Aspergillus oryzae* ist sehr weit, nämlich zwischen  $p_H = 1,8$  u.  $p_H = 9,0$ . (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 306B—07B. Tokio, Japanese Government Institute for Nutrition.) ENGEL.

**Ryohei Takata**, *Die Verwendung von Mikroorganismen für menschliche Nahrungsmittel*. XV. *Grundlegende Studien über die Kultur von Aspergillus oryzae*. IV. *Der Einfluß von Natriumchlorid, Natriumsulfat und Zucker verschiedener Konzentration auf das Wachstum des Mycels*. (XIV. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht den Einfluß von 0,1—15% NaCl u.  $Na_2SO_4$  in synthet. Nährboden u. fand, daß das Mycel bei 0,5% Salz am besten ist, bei höherer Konz. schlechter wird u. über 10% ganz zu wachsen aufhört. Zuckerkonz. von 1—5% wirken bei 40—60 Stdn.-Kulturen annähernd konstant auf den Ertrag. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 307B. Tokio, Japanese Government Inst. for Nutrition.) ENGEL.

**Ryohei Takata**, *Die Verwendung von Mikroorganismen für menschliche Nahrungsmittel*. XVI. *Grundlegende Studien über die Kultur von Aspergillus oryzae*. V. *Die Beziehung zwischen der Zeit, der Ausbeute, dem Stickstoffgehalt des Mycels und der Zuckerkonzentration*. (XV. vgl. vorst. Ref.) Die Mycelausbeute vermehrt sich rasch vom 2.—6. Tage, bleibt konstant bis zum 8. Tage, nimmt dann ab bis zur Hälfte des Maximalgewichts am 17. Tage. — Mycel: Verbrauchter Zucker, d. h. der „Economic coefficient“, beträgt am 3. Tage 30,2%, am 5. Tage 20,2%, am 8. Tage 19,3%, am 12. Tage 12,1%, am 17. Tage 9,2%. — Der Stickstoffgeh. fällt vom 2. Tage (5,89%) an. Am 4. = 5,06%, am 7. = 4,53%, am 10. = 4,20%, am 17. = 3,02%. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 32. 308B. Tokio, Jap. Governm. Inst. of Nutrition.) ENGEL.

**K. v. Vagedes**, *Wie steht es um die Colifrage?* Gegenüber Bakteriophagen verhielten sich Coliarten ziemlich regellos; durch die Lysine wird Form, Größe u. biol. Verh., ausgenommen Art des Wachstums auf Gelatine u. Entfärbbarkeit nach Gram, sehr stark beeinflusst. Es erscheint nach krit. Würdigung der bisherigen Arbeiten aussichtslos, Coliarten durch ihr Verh. gegen künstliche Nährböden oder durch andere Methoden nach der Herkunft zu trennen, da diese Bakterien durch die Umwelt zu stark beeinflusst werden. (Gesundheitsing. 54. 569—74. 19/9. 1931. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanst. f. Wasser-, Boden- u. Lufthyg.) MANZ.

**William Clayton**, *Die Bakteriologie des Speisesalzes*. Salzverträgliche u. halophile Bakterien. Isolierung derselben. (Food Manufacture 6. 133. 257. Mai 1931. London, Messrs. CROSSE and BLACKWELL, Ltd.) GROSZFELD.

**D. Ward Cutler** und **B. K. Mukerji**, *Nitritbildung durch andere Bodenbakterien als Nitrosomonas*. Beschreibung von 4 neuen nicht sporenbildenden Spezies, die aus Boden von Rothamsted isoliert wurden u. aus verschiedenen  $NH_4$ -Salzen (Sulfat, Phosphat, Chlorid, Lactat, Acetat) Nitrit zu bilden vermochten. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie B. 108. 384—94. 1/7. 1931. Microbiology Departm., Rothamsted Exper. Station.) W. SCHULTZE.

**James E. Fuller** und **Leo F. Rettger**, *Einfluß von gebundenem Stickstoff auf das Wachstum und die Stickstoffbindung von Azotobacter*. N-Bindungsvers. mit 4 verschiedenen Azotobacterkulturen in einer Nährlg. mit Zusätzen verschiedener N-haltiger Verbb. Hochmolekulare N-Verbb., wie Nucleinsäure, Tryptophan u. Tyrosin beein-

flußten das Azotobacterwachstum u. die Bindung von atmosphär. N wenig, während diese durch einfachere organ. u. anorgan. N-Substanzen herabgesetzt wurde, obwohl die Wachstumsintensität der Kulturen unverändert blieb. (Soil Science 31. 219—34. März 1931. Yale Univ.)  
W. SCHULTZE.

#### E<sub>6</sub>. Tierphysiologie.

**Karl Julius Anselmino und Friedrich Hoffmann**, *Nachweis der antidiuretischen Komponente des Hypophysenhinterlappenhormons und einer blutdrucksteigernden Substanz im Blute bei Nephropathie und Eklampsie der Schwangeren*. Das Ultrafiltrat von Blut von an Nephropathie u. Eklampsie leidenden Schwangeren enthält einen Wirkstoff, der in derselben Weise antidiuret. wirkt wie Hinterlappenhormon. Der Wirkstoff wird ebenso wie die antidiuret. Komponente des Hinterlappenhormons von Talcum absorbiert, durch Alkali u. Ultraviolettstrahlung zerstört; es ist daher die Identität beider Substanzen erwiesen. — Im Blut der genannten Kranken ist weiter eine blutdrucksteigernde Substanz nachzuweisen, die in den untersuchten chem. u. physikal. Eigg. mit der vasopressor. Substanz des Hinterlappens übereinstimmt, sich aber von dieser pharmakol. unterscheidet, indem sie auch bei subcutaner Zuführung ihre Wrkg. entfaltet, was bei der Hinterlappensubstanz nicht der Fall ist. (Klin. Wchschr. 10. 1438—41. 1/8. 1931. Düsseldorf, Med. Akad. Frauenklin.)  
WADEHN.

**A. Guerra**, *Kann Ephedrin Adrenalin ersetzen?* Vergleichende Schilderung der physiolog. Wrkgg. von Ephedrin u. Adrenalin. Ersteres hat unbedingt Vorzüge. (Boll. chim. farmac. 70. 537—38. 15/7. 1931.)  
GRIMME.

**Emilio Martini**, *Über die Wirkung von gefülltem Insulin bei peroraler Verabfolgung*. Die Angabe von MUKHERJEE (vgl. C. 1931. I. 104) über die perorale Wirksamkeit von mit Phosphorwolframsäure gefülltem Insulin wurde nicht bestätigt. (Journ. Physiol. 72. 199—200. 1931. Genua, Univ., Physiol. Inst.)  
WADEHN.

**Franz Heimann**, *Über den Einfluß der Behandlung mit Traubenzucker und Insulin bei vermindertem Barometerdruck*. Bei Ratten u. Meerschweinchen, die unter Luftverdünnung (430—310 mm Hg) u. üblicher Fütterung gehalten werden, treten in wenigen Tagen Leberverfettung u. Glykogenschwund in der Leber auf; bei Tieren, die Insulin u. Traubenzuckerlsg. erhielten, lag der Glykogengeh. in der Leber stets höher. (Ztschr. ges. exp. Medizin 78. 223—28. 12/8. 1931. Davos, Schweiz. Forschungsinst. f. Hochgebirgsklima u. Tuberkulose; Berlin, HUFELAND Hosp., Inn. Abt. II.)  
WAD

**R. N. Chopra und J. P. Bose**, *Opiumwirkung auf den Blutzucker bei Nichtdiabetikern*. (Indian Journ. med. Res. 18. 1087—1101. 1931. Calcutta, School of Trop. Med.)  
OPPENHEIMER.

**van Stolk, J. Guilbert, H. Penau und H. Simonnet**, *Reines Carotin und Vitamin A*. Ausführliche Darst. der schon C. 1931. II. 1592 referierten Tatsachen. (Journ. Pharmac. Chim. 14. 193—214. Bull. Soc. Chim. biol. 13. 616—35. 1/9. 1931. Laboratoire de recherches des Établissements Byla.)  
BERGMANN.

**C. D. Tolle und E. M. Nelson**, *Lachsöl und Dosenlachs als Quellen der Vitamine A und D*. Das aus den Lachsabfällen in Ausbeute von 15—20 Gallonen/t gewinnbare Öl enthält etwa gleiche Mengen Vitamin A u. doppelte Mengen Vitamin D wie guter Lebertran, Handelsöle waren aber infolge von Behandlungsfehlern bei der Herst. minderwertig. Farbe (rot) u. Vitamin A-Geh. verschiedener Öle standen in deutlicher positiver Korrelation. Auch die Lachskonserven enthält mehr Vitamin D als Lebertran. (Ind. engin. Chem. 23. 1066—69. Sept. 1931. Washington, Bureau of Chem. and Soils.)  
GROSZFELD.

**Helen T. Parsons, Ina Stevenson, Iva Mullen und Carolyn Horn**, *Verlust an Vitamin A beim Backen dünner Butterteekuchen*. Der Verlust an Vitamin A bei 10 Min. Backen bis zur braunen Farbe bei 320° F. u. 5-tägiger Aufbewahrung ist nicht beträchtlich, nach Einfluß auf das Wachstum von Ratten nur  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$  des ursprünglichen Vitamins. (Journ. Home Economics 23. 366—72. April 1931. Madison, Univ of Wisconsin.)  
GROSZFELD.

**Lillias D. Francis, Arthur H. Smith und T. S. Moise**, *Ernährung und Gewebewachstum*. VIII. *Der Einfluß der Vitamine B, G und des B-Komplexes auf die Wirkungen, welche durch eiweißreiche Futtermische an der Niere der Ratte hervorgerufen werden*. (Vgl. C. 1925. I. 692.) 18 Gruppen von Ratten erhielten von einem verschieden hohen Alter an Futtermische mit 18—90% Proteingeh. Patholog. Erscheinungen an der Niere konnten nach den Verss. durch histolog. Prüfung nicht festgestellt werden. Eine Vergrößerung der Nieren trat aber bei allen Tieren mit hoher

Proteinzufuhr ein, gleichviel welcher Art die Zulagen von den B-Faktoren waren. (Amer. Journ. Physiol. **97**. 210—14. 1/4. 1931. Yale Univ., Dep. Surgery.) SCHWAIB.

**J. A. Collazo und C. Pi-Suñer Bayo**, *Über die Wirkung der B-Vitamine und des Insulins auf die Kohlenhydrat-Stoffwechselstörungen bei Mangel an B-Vitaminen*. Die Unterss. sollten Aufklärung bringen über die physiolog. Wrkg. der B-Vitamine auf den patholog. Zuckerstoffwechsel unter Verwendung verschiedener Vitamin B-Präparate u. im Vergleich mit Insulin. Die Versuchstiere (Tauben) erhielten in verschiedenen Gruppen Vollnahrung, bzw. B-freie Nahrung bzw. 5 Tage vor dem Tode verschiedene Zulagen (B-Präparate, Insulin). Es wurde in Blut, Leber u. Muskel Blutzucker bzw. Glykogen, Milchsäure, Phosphorsäure u. Glutathion festgestellt. Als durch B-Mangel verursacht wurde festgestellt: Hypoglykämie, Hypoglykogenie, Hyperlactacidämie, Verminderung des Glutathions u. a. Der B-Vitamin-komplex (Bierhefeautolysat) verbessert den patholog. Stoffwechsel u. vermag die Erkrankung zu heilen, in besonderem Maße einige Fraktionen des Autolysats. Insulin besitzt bei der Mangelkrankheit seine gewöhnliche Wrkg. auf den Zuckerstoffwechsel, aber ohne Heilwrkg. Eine Identität in der Wrkg. zwischen B-Vitamin u. Insulin ist nach den Verss. nicht gegeben. (Biochem. Ztschr. **238**. 335—50. 17/8. 1931. Berlin, Univ., Patholog. Inst.) SCHWAIBOLD.

**Barnett Sure, Harvey S. Thatcher und Dorothy J. Walker**, *Avitaminose. I. Pathologische Veränderungen bei saugenden und entwöhnten Albinoratten bei Mangel an Vitamin B*. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **11**. 413—24. März 1931. Fayetteville, Arkansas, Univ., Lab. Agricult. Chem. Vgl. C. 1931. I. 106.) SCHWAIBOLD.

**Harvey S. Thatcher, Barnett Sure und Dorothy J. Walker**, *Avitaminose. II. Pathologische Veränderungen bei der Albinoratte bei Mangel an Vitamin G*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vitamin G-Mangelerscheinungen wurden bei verschiedenen Fütterungsarten erhalten. Hauptsymptome: Aufhören des Wachstums, Gewichtsverlust u. Dermatitis, wobei keine Korrelation der letzteren beiden Erscheinungen festgestellt werden konnte u. die letzte eine jahreszeitlich bedingte Variation zeigte. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **11**. 425—33. März 1931.) SCHWAIBOLD.

**K. Shima**, *Experimentelle Untersuchungen über die Resorption von Eiweiß-abkömmlingen im Verdauungstraktus*. Die Resorption von WITE-Pepton in wss. Lsg. wird mit Hilfe der Methode von CHIKANO (Best. der Jodsäure reduzierenden Substanzen des Blutes) im Verdauungstraktus beim Hunde untersucht. (Biochem. Ztschr. **237**. 303—38. 24/7. 1931. Osaka, Univ., Biochem. Inst. u. II. Chirurg. Klinik.) SIMON.

**Otto Fürth und Paul Engel**, *Über die Verwertung der Pentosane im tierischen Organismus*. Das Kohlehydratspeichungsvermögen der Rattenleber wurde mit Hilfe der colorimetr. Indolmethode von DISCHE u. POPPER unter verschiedenen Ernährungsbedingungen in 4—8-tägigen Versuchsperioden studiert. Der Gesamtkohlenhydratgeh. der Rattenleber betrug: Hunger 0,20—0,29%; reiner Speck 0,47—0,99%; ausgekochtes Fleisch 0,54—0,84%; Speck + Hafer 0,66—1,49%; Speck + Mehl 2,08 bis 13,31%; Speck + Mehl + Eiweiß 2,82—8,76%; Speck + Cellulose 2,14—7,96%; Speck + Galaktose 2,82—4,83%; Speck + Arabinose 1,16—1,61%; Speck + Hydropektan aus Rübenschnitzeln 1,27—3,52%; Speck + Kirschgummi 0,55—1,18%; Speck + Tragant 0,52—0,62%. Reines Fett erwies sich hier trotz seines Glycerin-geh. nicht als kräftiger Glykogenbildner, ebensowenig reines Eiweiß. Das letztere wirkte vielmehr vermindernd auf die durch Mehl hervorgerufene Kohlenhydratspeicherung in der Rattenleber, was vielleicht im Sinne einer „spezifisch-dynam. Wrkg.“ gedeutet werden kann. — Verss. mit peroraler Beibringung von reinem Xylan oder Holzgummi (welches bei der Hydrolyse keine anderen Kohlenhydrate neben Xylose liefert) bei 5 Phlorrhizinkaninchen ergaben nur in 2 Fällen einen positiven Ausschlag im Sinne einer vermehrten Zuckerausscheidung im Harn u. eines Anstieges der D/N-Relation. Bei Adrenalinaninchen, die sich teils im Hungerzustand befanden, teils regelmäßig Wittepeptonlsg., sowie täglich ½ mg pro kg Adrenalin erhalten hatten, sank im Laufe einiger Tage der Harnzucker auf Null ab. Wurde nun in diesem Zeitpunkte den Tieren Xylan auf peroralem Wege beigebracht, so erfolgte eine prompte u. sich auf mehrere Tage erstreckende, neuerliche Ausscheidung reduzierenden Harnzuckers. Dadurch erscheint der Beweis erbracht, daß dieses reine Pentosan im lebenden Organismus jedenfalls aufgeschlossen u. irgendwie zu reduzierendem Zucker umgeformt werden kann. (Biochem. Ztschr. **237**. 159—88. 15/7. 1931. Wien, Univ. Inst. für med. Chemie.) KOBEL.

**H. J. Vonk**, *Quellungsminimum und isoelektrischer Punkt des Fibrins*. (Vgl. VONK u. WOLVEKAMP, C. 1929. II. 1175.) Das dem isoelekt. Punkt entsprechende Quellungsminimum des Fibrins hängt nicht nur von der  $[H^+]$ , sondern auch von der Anwesenheit anderer Ionen u. damit von der Natur der bei der Best. verwendeten Pufferlsg. ab. In W. ohne Puffergemisch liegt der isoelekt. Punkt des Fibrins bei  $pH = 7,2$ . Die stärkste Verschiebung des Minimums nach der sauren Seite bis  $pH = 3,7$  erfolgt in Phthalatpufferlsg., weniger stark in Na-Citrat-HCl. Glykokoll hat am wenigsten Einfluß, etwas größer ist der Einfluß von Phosphatmischungen. Die Lage der Quellungskurve scheint besonders vom Anion abzuhängen. Auch in Bicarbonat ist die Quellung höher als in W., was ebenfalls auf eine Verschiebung nach der sauren Seite hindeutet. Infolge dieser Tatsache kann das Rk.-Optimum bei enzymat. Vorgängen je nach der Natur des verwandten Puffers oder anderer in der Rk.-Fl. anwesender Anionen eine Verschiebung erleiden, wie sie z. B. für  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  u. Cholanat von VONK u. WOLVEKAMP (l. c.) nachgewiesen worden sind. (Ztschr. physiol. Chem. 198. 201—18. 16/6. 1931. Utrecht, Reichsuniv.) GUGGENHEIM.

**Richard Kohn**, *Methylamin als Zwischenprodukt des Glykokollabbaues in der überlebenden Leber*. Bei Durchströmung der isolierten Hundeleber läßt sich nach Zugabe von Glykokoll Methylamin im Blut nachweisen, in einer Menge, die bis 20%, meist 5—10% des Blut- $NH_3$  beträgt. Die Menge des letzteren betrug vor dem Glykokollabbau 0,15—0,25 mg-%, nach 120—150 Min. 4—5 mg-%. Aus  $CH_3NH_2$  spaltet sich bei der Durchströmung  $NH_3$  ab, das teilweise in Harnstoff verwandelt wird. Von dem die Leber durchströmenden Glykokoll wird nur ca. 1% zu  $CH_3NH_2$  decarboxyliert. Die Hauptmenge wird wahrscheinlich über  $CHO \cdot CO_2H$  oxydativ desamidiert. Zum Nachweis des  $CH_3NH_2$  wurden 20 ccm Durchströmungsblut nach PARNAS u. HELLER dest. u. das Amin im Destillat qualitativ mittels der Isonitrilrk. festgestellt. Die quantitative Best. gelang titrimetr. nach Zurückhaltung des  $NH_3$  mit HgO. Zum Isonitrilnachweis wurden etwa 5 ccm der zu untersuchenden Lsg. mit 15 ccm konz. alkoh. KOH u. einigen Tropfen Chlf. versetzt, zum Kochen erhitzt u. rasch abgekühlt, wobei sich die Ggw. von 0,01 mg  $CH_3NH_2$  noch feststellen ließ. Zur quantitativen Best. wurde das Destillat mit 300—400 mg HgO u. 0,3—0,8 ccm Boratpuffer (erhalten durch Lösen von 25 g Borsäure in 220 ccm n. NaOH) 2 Stdn. geschüttelt, nach 24 Stdn. zentrifugiert, 20 ccm der Fl. in  $1/200$ -n. HCl dest. u. das  $CH_3NH_2$  jodometr. bestimmt. Beträgt die  $CH_3NH_2$ -Menge 0,021—0,063 mg, so gehen durch Adsorption an HgO 6—15% verloren, bei noch kleineren Mengen erhöhen sich die Verluste beträchtlich. Das im Destillat enthaltene  $NH_3$  wird unter diesen Bedingungen vollständig zurückgehalten. (Ztschr. physiol. Chem. 200. 191—208. 8/9. 1931. Hamburg, Univ.) GUGGENHEIM.

**Béla Tankó**, *Phosphorylierung und Milchsäurebildung in einigen Muskulaturen und Organen*. Die P-Veresterung mit zugesetztem Glykogen ist in der Muskulatur der Taube (Brust) > Schwein > Ratte = Meerschweinchen > Mensch. Taubenbrustmuskulatur glykolyisiert auch am stärksten. Die Muskulatur einer menschlichen Leiche phosphorylierte u. glykolyisierte erst nach Zusatz von Muskelkochaft. Herzmuskulatur (Hund, Schwein) war ebenfalls schon spontan wirksam, dagegen Leber, Magenmuskulatur, Niere u. Hirn erst nach Zusatz von Muskelkochaft. (Biochem. Ztschr. 239. 318—23. 17/9. 1931. Debrecen, Med.-chem. Inst. d. Univ.) LOHMANN.

**Gustav Embden und Leo Norpoth**, *Über die Einwirkung der Bromessigsäurevergiftung auf die Ammoniakbildung in der Froschmuskulatur*. In n. innervierten Froschmuskeln tritt nach Vergiftung mit Monobromessigsäure mit Eintritt der Starre eine sehr starke Vermehrung von  $NH_3$  auf, nur eine geringe in nichtgereizten Muskeln nach Durchschneidung des Plexus ischiadicus. Bei isolierten Muskeln ist die  $NH_3$ -Bldg. nach Vergiftung sehr viel größer als in n. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die nach den Unterss. von EMBDEN im n. Muskel nach der Kontraktion stattfindende Reaminierung (Verschwinden von  $NH_3$ ) bei vergifteten Muskeln ausbleibt. Die Verss. werden im Sinne eines ursächlichen Zusammenhanges zwischen Arbeitsleistung u.  $NH_3$ -Abspaltung gedeutet. (Ztschr. physiol. Chem. 201. 105—32. 28/9. 1931. Frankfurt, Inst. f. vegetative Physiol.) LOHMANN.

**Leo Norpoth**, *Die Einwirkung der Bromessigsäurevergiftung auf den Phosphokreatinstoffwechsel der Skelettmuskulatur*. (Vgl. vorst. Ref.) Während in denervierten, mit Bromessigsäure vergifteten Froschmuskeln schon nach kurzer Vergiftungszeit eine geringe  $NH_3$ -Abspaltung stattfindet, erfolgt hier noch kein Zerfall von Phosphokreatin. Es wird die Vorstellung entwickelt, daß die Phosphokreatinspaltung als Be-



gleiterscheinung des Erregungsvorganges der  $\text{NH}_3$ -Bldg., die mit der Kontraktion selbst verbunden ist, zeitlich vorausgeht. (Ztschr. physiol. Chem. **201**. 133—41. 28/9. 1931. Frankfurt, Inst. f. vegetative Physiol.) LOHMANN.

**Armin Blumenthal**, *Zur Physiologie des Kalkes*. Forschungsbericht. (Pharmaz. Presse **1931**. 115—17. Aug. 1931.) SCHÖNFELD.

**Theodor Leipert**, *Über die Verteilung des Thoriums im Organismus nach Injektion von Thorotrast*. Verss. an Menschen u. Kaninchen. Für die Ausscheidung des Th beim Menschen kommen neben einer evtl. Ausscheidung durch die Niere in 1. Linie die Gallenwege in Betracht. (Wien. klin. Wchschr. **44**. 1135—36. 4/9. 1931. Wien, Inst. f. mediz. Chemie.) FRANK.

**G. Gatti und R. Cajola**, *Pharmakologie der ätherischen Öle*. Sammelbericht über die Bestandteile u. die Verwendung einer Reihe wichtiger Drogen. (Riv. Ital. Essenze Profumi **13**. Nr. 9. XXVI—XXVIII. 15/9. 1931.) GRIMME.

**Ed. Birt**, *Zur Avertinnarkose*. (Schmerz, Narkose, Anaesthesie **3**. 389—94. 1931. Shanghai, Paulun Hospital.) MEIER.

**Arnold Davidson**, *Pantocain, das ideale Anästhetikum in der Rhino-Laryngologie*. (Therapie d. Gegenwart **72**. 329—30. Juli 1931.) REUTER.

**Frank A. Simon**, *Ein klinischer Vergleich der Acetylsalicylsäure-Analgesie mit und ohne Magnesiumoxyd*. Eine Kombination von Aspirin + MgO („Magnespirin“) war wesentlich wirksamer als Aspirin allein; sie hat ferner den Vorzug, bei oraler Darreichung keine Magenbeschwerden zu verursachen. (Journ. Lab. clin. Med. **16**. 1064—66. Aug. 1931. Univ. of Louisville, Dep. of Physiol. a. Pharmacol. u. Dep. of Med.) PANTKE.

**Orville Barbour**, *Die Verwendung von Phenobarbital bei der Kinderernährung*. Bericht über günstige Erfahrungen an  $\frac{1}{4}$ —8 Monate alten Kindern. Das Mittel bewährte sich besonders gegen Erbrechen, Kolik, Pylorospasmus u. Enterospasmus usw. Gegenüber Atropin war es wirksamer u. auch bei Überdosierung weniger schädlich. (Arch. Pediatrics **48**. 55—60. Jan. 1931. Peoria, Ill.) GROSZFELD.

**Carl A. Johnson und N. C. Gilbert**, *Die kombinierte Verwendung von Digitaliskörpern und salzsaurem Ephedrin*. Feststellung der minimal letalen Dosis am un-narkotisierten Hund bei intravenöser Injektion von Ephedrin (40 mg/kg), Strophanthin (0,1—0,12 mg/kg) u. anderen Digitalispräparaten. Bei gleichzeitiger Injektion von Ephedrin u. Digitaliskörpern tritt bei viel geringeren Dosen der Tod ein. Es kann somit von einem Synergismus gesprochen werden, der in der therapeut. Praxis zur Vorsicht mahnt u. beobachtete unerwünschte Nebenwrkkg. bei gleichzeitiger Verordnung beider Stoffe erklären kann. (Journ. Amer. med. Assoc. **96**. 1668—71. 1931. Chicago, 140 South Michigan Avenue.) OPPENHEIMER.

**H. Guggenheimer und Irvin Fisher**, *Zur Frage der Herz- und Gefäßwirkung kleinster Joddosen*. (Klin. Wchschr. **10**. 985—86. 1931. Berlin, Univ., Dortmund, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Arbeitsphysiologie.) FRANK.

**Pierre Sassard**, *Behandlung offener Wunden mit terpenfreiem Lavendelöl*. Die Behandlung offener u. eiternder Wunden mit terpenfreiem Lavendelöl hat auch in Fällen, wo andere Mittel versagten, zu schneller Hautregeneration u. Heilung geführt. (Parfumerie mod. **25**. 395—97. Juli 1931.) ELLMER.

**H. N. Cole, Henry de Wolf, J. M. Mc Cuskey, H. G. Miskjian, G. S. Williamson, J. R. Rauschkolb, R. O. Ruch und Taliaferro Clark**, *Toxische Wirkungen nach Gebrauch von Salvarsanpräparaten*. („Arsphenamin“) Bericht über die im Laufe eines Jahrzehnts beobachteten Vergiftungserscheinungen im Verlauf von Salvarsankuren. (Journ. Amer. med. Assoc. **97**. 897—903. 26/9. 1931.) H. WOLFF.

**Clara Bender**, *Beobachtungen über Leuchtgasschäden*. Übersichtsreferat. (Med. Welt **5**. 1248—50. 29/8. 1931. Breslau.) FRANK.

**Masazo Abe**, *Über die Reaktionen der Blutgefäße unter Einwirkung von Leuchtgas*. Verss. an Gefäßpräparaten von Frosch u. Kaninchen mit Ringerlsg., die Leuchtgas in verschiedener Konz. gelöst enthält. Geringe Mengen Leuchtgas bewirken einen Reiz auf die peripheren Vasokonstriktoren u. damit eine Zusammenziehung der Gefäße. Längere Einw. kleiner Konz. oder auch höhere Konz. führen zur Lähmung der peripheren Vasomotoren u. damit zur Gefäßerweiterung. Die Bedeutung der Kontraktion der Hirngefäße für die nach Leuchtgasvergiftung erfolgende Hirnerweichung wird dargelegt. (Ztschr. ges. exp. Medizin **78**. 254—58. 12/8. 1931. Tokio, Klin. d. Matsuzawa-Irrenanst. u. Lab. d. städt. Pflgeanst.) WADEHN.

**Jay Frank Schamberg**, *Bericht über Thalliumacetatvergiftung bei Gebrauch von Koremlu*. Auftreten der tox. Erscheinungen bereits nach 3 Wochen. (Journ. Amer. med. Assoc. **96**. 1868. 1931. Philadelphia.) OPPENHEIMER.

**C. Sellei und J. Jány**, *Die Beeinflussung des Stoffwechsels der Tumoren mittels Fluornatrium*. In Übereinstimmung mit früheren Autoren finden die Vff., daß NaF die Milchsäurebldg. durch tier. Gewebe hemmt, während es die Atmung in gleichen Konz. nicht oder nur wenig beeinflusst. (Biochem. Ztschr. **239**. 94—99. 31/8. 1931. Budapest, III. Mediz. Klin. d. Univ.) KREBS.

**F. Hercik**, *Biochemie des Rous-Sarkoms der Hühner*. I. Biophysik. Die Veränderungen der Krystallform des Natriumchlorids. Blutserum u. Organextrakte von gesunden u. tumorkranken Hühnern werden mit 0,9% NaCl so verd., daß die Konz. bei Blut u. Serum  $10^{-2}$  bei Extrakten  $3,3 \cdot 10^{-3}$  des Organs beträgt. 2 ccm werden auf Uhrschildchen eingedampft u. die entstehenden Strukturen beobachtet. Es lassen sich manchmal Unterschiede zwischen n. u. kranken Tieren finden. (Ztschr. Krebsforsch. **33**. 146—54. 1930. Brünn, Inst. f. Pflanzenphysiologie, MASARYK Univ.) MEIER.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Johannes Gersch**, *Kolloidchemische Methoden*. Besprechung der Bedeutung der kolloidchem. Methoden in der pharmazeut. Praxis. (Pharmaz. Presse **1931**. 113—15. Aug. 1931.) SCHÖNFELD.

**Hans Norbert Naumann**, *Ein Vakuumverdampfer für pharmazeutische Zwecke*. (Apoth.-Ztg. **46**. 1050—51. 26/8. 1931. Berlin, Univ.) SCHÖNFELD.

**Hermann Kunz-Krause**, *Wissenschaftliche Beiträge zur praktischen Pharmazie. Zur Ätiologie der Kaliumchloratexplosionen: Über explosive Wechselwirkung von Kaliumchlorat ( $KClO_3$ ) und Natriummetall*. Der Explosionsverlauf des  $KClO_3$  ist zweiphasig, es folgen aufeinander 2 Rkk., deren erste durch den Abbau der  $HClO_3$  unter der reduzierenden Wrkg. des oxydierbaren Mischungsbestandteiles zu den explosiven Oxyden  $Cl_2O$  u.  $ClO_2$  führt, während die andere Rk. in der im Entstehungsmoment einsetzenden explosiven Zers. dieser Oxyde die Explosion zum Abschluß bringt. Die Nachprüfung gelang auf folgendem Wege: In die Mitte eines Porzellandeckels bringt man 1—2 g  $KClO_3$ , in dessen Mitte eine seichte Vertiefung eingedrückt ist, die zur Aufnahme eines Stückchens Na dient. Erhitzt man vorsichtig, so schm. bei  $97,8^\circ$  das Na, das ohne Einw. auf das  $KClO_3$  ist. Bei  $357^\circ$  schm. auch das  $KClO_3$  u. im Augenblick des Zusammentreffens mit der Na-Kugel erfolgt Explosion der kurz vorher deutlich gelbbraun gefärbten M. (Apoth.-Ztg. **46**. 952—55. 31/7. 1931. Dresden.) SCHÖNFELD.

**F. v. Bruchhausen**, *Die Veredelung der Alkaloide*. Schilderung der Zusammenhänge der Forschungen auf dem Gebiete der Alkaloidchemie u. der Arzneimittelsynthese. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **71**. 516—18. 527—28. 11/9. 1931.) SCHÖNFELD.

**L. Rosenthaler**, *Über Digitalis lanata Ehrhart*. Die Kultur, Bestandteile u. Wrkg. von Digitalis lanata wird zusammenfassend besprochen. (Pharmaz. Ztg. **76**. 948—50. 26/8. 1931.) SCHÖNFELD.

**O. Tonn**, *Ein Beitrag zum Vorkommen blutzuckererniedrigender Substanzen in Pflanzen*. Vorschrift zur Bereitung von Extrakt u. Pillen aus der Rinde von *Alstonia scholaris*, die auf Java bei leichtem Diabetes gebraucht wird. (Pharmaz. Monatshefte **12**. 200. Sept. 1931. Java.) SCHÖNFELD.

**Edmund Berg**, *Die praktische Haltbarkeitsgrenze einiger oft gebräuchter Lösungen*. Unters. über die Haltbarkeit der augenärztlich gebrauchten Lsgg. von  $ZnSO_4$  usw.  $ZnSO_4$ -Lsgg. sind in heller Flasche steril am haltbarsten. *Pilocarpin*, *Eucaïn*, *Novocain* u. *Tutocain* sind lichtempfindlich.  $AgNO_3$ -Lsgg. werden durch Korksubstanz bald zers. (Pharmaz. Ztg. **76**. 959—60. 29/8. 1931.) SCHÖNFELD.

**Albert Lütje**, *Die jodhaltigen Mineralwässer*. Die Jodgeh. der natürlichen Mineralwässer werden in einer Tabelle angegeben u. auf die Wichtigkeit des Jod für den Stoffwechsel hingewiesen. Die Herst. jodierten Kochsalzes geschieht durch Ausbreiten des Kochsalzes u. Überbrausen mit einer verd. Lsg. von NaJ oder KJ. Der J-Geh. des jodierten Speisesalzes beträgt normalerweise 5 mg J/kg Salz. Künstliche Mineralwässer werden auch aus diesem jodhaltigem Tafelsalz hergestellt. (Mineralwasser-Fabrikant **35**. 892—93. 5/9. 1931.) ENZSLIN.

**Rud. Eßwein**, *Über die Herstellung der pharmazeutischen Eisenpräparate*. Vorschriften für die Herst. von Fe-Aluminat-, Peptonatlsgg. usw. (Pharmaz. Ztg. **76**. 503—04. 2/5. 1931.) SCHÖNFELD.

—, *Die Acridinabkömmlinge in der Pharmazie*. Kurze Wiedergabe der Synthese von Acridin u. Derivv. u. deren pharmakolog. Eig. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 71. 360—61. 26/6. 1931.) SCHÖNFELD.

Fritz Leichner, *Nichtfettende Toilettencremes*. (Riechstoffind. 6. 161—65. Aug. 1931.) SCHÖNFELD.

—, *Pharmazeutische und andere Spezialitäten*. *Aconidol* (Dr. med. HCH. MÜLLER u. Co., Oberursel (Taunus): Salbengrundlage. — *Alliotion* (ERDMANN SCHEIBNER, Gautsch b. Leipzig): Extr. Allii, Natr. glycer.-phosphor., Calc. lact. Corrigentia. Bei Arterienverkalkungen, Eingeweidewürmern usw. — *Bifo-Präparate* (AGLUKON, GES. F. CHEM.-PHARM. PRÄPP. M. B. H., Berlin-Schöneberg) enthalten „Mesenchym-stimulantia“ („Fermente aus der Gruppe der Anthracene u. Flavone“ u. Heptite, die angeblich auf einzelne Krankheitsgruppen abgestimmt sein sollen, sowie Pflanzenextraktivstoffe u. -aromata (Bifo-Tropfen) bzw. „pH-Regulativ“ (Hormone-Vitamine, Apfelsäurederivv., Zuckeralkohole u. katalyt. Salze) (Bifo-Tabletten). *Bifo-Sept* (innerlich gegen Haut- u. Gefäßerkrankungen): „Mesenchym-Stimulans T“ Anthracen-Flavon 0,1; Extr. arom. herb. 2,0; A. 48 cem. *Bifo-Sept-Tabletten*: „pH-Regulativ L“ 0,25; Ferr. phosph. 0,10; Silic. 0,10. *Bifo-Sept*. Außerlich: „Cut-Stimulans N“ 4,0, Camph. 0,5; Ol. aeth. div. 0,5; Extr. herb. 0,5; A. 45 cem (gegen Furunkulose, Pyämie (1 Ref.), Rheuma. *Bifo-Som*. Innerlich: „Mesenchym-Stimulans T“ Flavon 0,2; Extr. arom. herb. 2,0; A. 48 cem, J 0,2 (gegen Grippe, Erysipel usw.). *Bifo-Som-Tabletten*: „pH-Regulativ L“ 0,25; Ferr. phosph. 0,10; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10; Kal. chlor. 0,10. *Bifo-Dent*: „Cut-Stimulans N“ 2,0; Camph. 0,05; Ol. aeth. div. 0,5; Extr. herb. 0,5; A. 47 cem (gegen Zahnfleischentzündung usw.). *Bifo-Pneu*. Innerlich: „Mesenchym-Stimulans T“ Anthracen 0,1; A. 48 cem, Extr. arom. herb. 2,0 (gegen Lungenentzündung usw.). *Bifo-Pneu-Tabletten*: „pH-Regulativ L“ 0,25; Ferr. phosph. 0,10, Kal. chlor. 0,20. *Bifo-Nox-Tabletten*: „pH-Regulativ L“ 0,25; Magn. phosph. 0,15; Extr. val. 0,05; Lupulin plv. 0,15 (gegen Schlaflosigkeit usw.). *Bifo-Neural*. Innerlich: „Mesenchym-Stimulans T“ Flavon 0,5; Extr. arom. herb. 1,5; A. 48 cem (gegen Neuralgie, Ischias usw.). *Bifo-Neural-Tabletten*: „pH-Regulativ L“ 0,25; Magn. phosph. 0,10; Natr. phosph. 0,10; Silic. 0,10. *Bifo-Sod-Tabletten*: „pH-Regulativ L“ 0,30; Magn. phosph. 0,15; Magn. carb. 0,15 (gegen Sodbrennen usw.). — *Citormin*: neue Bezeichnung für Citodormin (C. 1931. I. 483). — *Dijosan-Frostbademittel* (Dr. JOHANNSEN, CHEM.-PHARM. FABR., Bremen): Kalialaun, Siam-Benzoe, „gerbtsaurem Alaun“ u. Weinsäure. — *Elityran-Lösung* (I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES., Leverkusen a. Rh.): 1%<sub>o</sub>/g. Lsg. von Elityran zur intramuskulären Injektion. 1 cem = 8 Meerschweincheneinheiten. — *Epicom* (Dr. CURT SCHAEFER, Leipzig N 98): „Methylenformamid condensat“ *Asa foetida*, Castor.). Zur Epilepsiebehandlung, wenn Br nicht vertragen wird. — *Euphydigital* (BYK-GULDENWERKE, Berlin NW. 7): 0,075 g Digitalis (225 Froschdosen) u. 0,2 g Euphyllin in Tabletten bzw. Suppositorien. Diureticum bei cardialen Ödemen. — *Fragal* (FRANZ SCHWARZLOSE G. M. B. H., Berlin W. 8): Mittel zur Beseitigung von Schweißgeruch. Zus. nicht angegeben. — *Hämatopan* (Dr. AUGUST WOLFF, CHEM. FABR. „VINCES“, Bielefeld): neue Handelsform Dragees zu 1 g. — *Livit* (Lipolim. virid.) (LABOR. DR. KÖTTER, Reinfeld i. Holst.): Ungeziefermittel, besonders gegen Hautparasiten. Nach Angabe Extrakt einer aus Japan eingeführten Kompositen. — *Olsan-Hautöl* (vgl. C. 1927. II. 1593) wird jetzt von Dr. FRESSENIUS, Frankfurt a. M., hergestellt. — *Organoid nach Geheimrat Dr. Sieber* (KRONEN-APOTHEKE, Berlin W): Hormonpräparat in Tablettenform gegen Arteriosclerose. — *Peritonitis-Serum* (I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES., Leverkusen a. Rh.): Gemisch von antitox. Coli. u. Gasödemserum mit 0,5% Phenol. Das Coli-Serum wird von Pferden nach Immunisierung mit keimfreien Kulturfiltraten, besonders tox. Coli-stämmen gewonnen; das Gasödemserum durch Immunisierung mit den Toxinen der WELCH-FRÄNKELschen Gasbrandbacillen (Bacill. perfringens), des PASTEUREschen Pararanschbrandbacillus (Vibriion septique), des NOVYSchen Bacillus (Bac. oedematiens) u. des WEINBERGschen Bac. histolyticus. Zur Behandlung der diffusen Peritonitis im Anschluß an perforierte Appendicitis, bei artificiellem Abort usw. Nicht für abgesackte u. lokal begrenzte Peritonitiden. Intravenös u. gleichzeitig intramuskulär. — *Pflugs Pflanzen-Nährsäfte in der dunklen Flasche* (GEORG RICH. PFLUG U. CO., Gera [Thür.]): kalt ausgepreßte u. roh haltbar gemachte Pflanzensäfte von Birke, Brennnessel, Brunnenkresse, Enzian, Gurke, Huflattich, Johanniskraut, Knoblauch, Löwenzahn, Meerrettich, Möhre, Rettich, Rote Beete, Schafgarbe, Sellerie, Spinat, Spitzwegerich, Tomate, Wacholder, Wermut, Zinnkraut bzw. Zwiebel. — *Rheuma-*

*Calorose* nach DR. NATANSEN (CHEM. FABR. GÜSTROW A.-G., Güstrow i. Meckl.): 10<sup>0</sup>/<sub>g</sub> sterile Invertzuckerlsg. zur intramuskulären Injektion bei rheumat. u. neuralg. Leiden. — *Sigmagan*: neuer Name für *Citragan* (vgl. C. 1929. II. 2345). — *Sommaethyl* (QUEISSER U. CO., G. M. B. H., Hamburg 19): Aether chloratus comp. — *Soxolan-Fruchtsalz* (NÄHRMITTELFABR. MÜNCHEN G. M. B. H., Berlin-Charlottenburg): Weinsäure, Citronensäure, NaHCO<sub>3</sub> u. Borax Weinstein. In W. erfrischendes Getränk u. mildes Abführmittel. — *Wo-Ma* (DR. AUGUST WOLFF, CHEM. FABR. „VINCES“, Bielefeld): Anticoncipiens u. Schutzmittel gegen Ansteckungen. Tabletten nicht angegebener Zus., mit deren Lsg. ein beigegebenes Schwämmchen getränkt werden soll. — *Zel 32 Magen-Elixier* (ALFRED ZWINTSCHER, FABR. PHARM. PRÄPP., Heidelberg): Extr. Chinae reg., Extr. Gentian., Tet. Rhei vinos., Tet. Angelic., Vin. pepsin., Nux vomica homoeopath., Corrigentien. — *Zetta Kräuter-Vitamin-Tablette* (Herst. ders.): Kräuter-Abführmittel. (Pharmaz. Ztg. 76. 878—80. 5/8. 1931.) HARMS.

**N. V. Utrechtsche Boterspritsfabriek voorheen Firma W. J. Noteboom**, Utrecht, *Arzneimittelhaltige Gebäck*. Man bringt in eine Backform zunächst eine Lage von gewöhnlichem Teig, auf die man einen, z. B. MgO- u. CaO-haltigen Teig schichtet, der dann mit n. Teig bedeckt wird, worauf man die M. bei etwa 175° verbäckt. (Holl. P. 23 543 vom 9/6. 1928, ausg. 16/2. 1931.) SCHÜTZ.

**Pyridium Corp.**, übert. von: **Iwan Ostromislensky**, New York, *Herstellung von Phenylazodiaminopyridin* (I). Hierzu vgl. A. P. 1 724 305; C. 1929. II. 2076. Nachzutragen ist, daß auch das freie *Phenyl-diazoamino- $\alpha$ -monoaminopyridin* vom F. 117° sich leicht durch Erhitzen mit W. am Rückfluß in I umlagern läßt. (A. P. 1 820 483 vom 23/9. 1927, ausg. 25/8. 1931.) ALTPEETER.

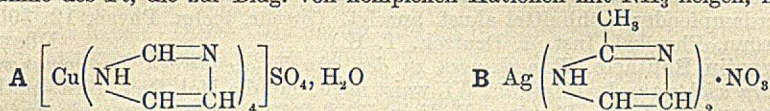
**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Alkyl- oder Aryloxyäthylidenestern*. Organ. oder nichtoxydierende anorgan. Säuren werden, gegebenenfalls in Ggw. von kleinen Mengen von Rk.-Beschleunigern u. unter Anwendung höherer Drucke u. Temp. u. von Lösungs- u. Verdünnungsmitteln, an Vinyläther angelagert. Als Rk.-Beschleuniger kommen vor allem sauer reagierende Stoffe, wie Borfluorid, Mineralsäuren, saure Salze, organ. Halogenverb., die imstande sind, Halogenwasserstoffe abzuspalten, z. B. Äthyl-( $\alpha$ -chloräthyl)-äther, in Frage. Aber auch neutrale Salze, wie CaCl<sub>2</sub>, können als Katalysatoren gewählt werden. Wegen der leichten Hydrolysierbarkeit der Alkyl- oder Aryloxyäthylidenester erfolgt ihre Darst. zweckmäßig unter möglichst weitgehendem Ausschluß von W. Sie kann gegebenenfalls auch auf dem Umweg über die  $\alpha$ -Halogenäther unter Umsatz der letzteren mit Salzen organ. Säuren durchgeführt werden. Höhermolekulare oder feste Säuren, wie Borsäure, werden weniger leicht als niedrig molekulare Säuren angelagert. Die nach dem Verf. erhältlichen  $\alpha$ -Halogenäther dienen hauptsächlich als Zwischenprodd. für weitere Umsetzungen, hingegen die Alkyl- oder Aryloxyäthylidenester von Carbon-säuren therapeut. Verwendung finden können u. gelegentlich als gute *Desinfektionsmittel* verwendbar sind. Z. B. wird Vinyläthyläther bei 0° mit trockenem HCl behandelt, bis die theoret. Menge aufgenommen ist. Es wird in einer Ausbeute von 90—95% der Theorie *Äthyl-( $\alpha$ -chloräthyl)-äther*, Kp. 92—95°, erhalten. Weiterhin entstehen durch Anlagerung von HCl an Vinyl-n-butyläther *n-Butyl-( $\alpha$ -chloräthyl)-äther* (Kp. 120 bis 130°, Kp.<sub>14</sub> 38°, setzt sich mit K-Acetat zu *Essigsäure-( $\alpha$ -n-butoxyäthyliden)-ester* vom Kp. 166—172° um), an Vinylphenyläther *Phenyl-( $\alpha$ -chloräthyl)-äther* (Kp.<sub>12</sub> 79 bis 81°), von Eg. an Vinyläthyläther *Essigsäure-( $\alpha$ -äthoxyäthyliden)-ester* (Kp. 128 bis 130°), von Salicylsäure an Vinyläthyläther *Salicylsäure-(äthoxyäthyliden)-ester* (Kp.<sub>0,025</sub> 84—85°), von Salicylsäure an Vinyl-n-butyläther *Salicylsäure-(n-butoxy-äthyliden)-ester* (Kp.<sub>0,006</sub> 92—93°, sehr zersetzlich). (E. P. 352 070 vom 4/4. 1930, ausg. 30/7. 1931.) R. HERBST.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Acetalen*. Organ. Oxyverb. mit mehr als einem C-Atom im Molekül, die keine Carboxylgruppe enthalten, wie ein- oder mehrwertige Alkohole, halogensubstituierte aliph. Alkohole, ungesätt. aliph. Alkohole, arom. Alkohole oder Phenole, werden in Ggw. von kleinen Mengen von Rk.-Beschleunigern u. unter Anwendung höherer Drucke u. Temp. u. von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln an Vinyläther angelagert. Als Rk.-Beschleuniger kommen dieselben wie die im vorst. Ref. nach E. P. 352 070 genannten in Frage. Wegen der leichten Hydrolysierbarkeit der Acetale wird zweckmäßig unter Ausschluß von W. gearbeitet. Die nach dem Verf. erhältlichen Acetale sind zum Teil als *Lösungs- oder Weichmachungsmittel* oder für *pharmazeut. Zwecke* verwendbar. Z. B. läßt man

zu 74 Gewichtsteilen Butanol, das mit einer sehr geringen Menge von konz.  $H_2SO_4$  versetzt ist, unter Rühren bei nicht über  $30^\circ$  liegenden Temp. 72 Gewichtsteile Vinyläthyläther fließen. Nach beendeter Umsetzung wird noch einige Zeit gerührt, alsdann etwas  $K_2CO_3$  hinzugefügt, dekantiert u. dest. Es wird in einer Ausbeute von ca 60% der Theorie *Acetaldehydäthyl-n-butylacetal* (Kp. 151—152°) erhalten. Dasselbe entsteht auch durch Anlagerung von A. an Vinyl-n-butyläther. In ähnlicher Weise bilden sich durch Anlagerung von Phenol an Vinyläthyläther *Acetaldehydäthylphenylacetal* (Kp.<sub>10,5</sub> 83—84°), von Äthylenchlorhydrin an Vinyläthyläther *Acetaldehydäthyl-2-chloräthylacetal* (Kp.<sub>10</sub> 53—56°), von Äthylenglykol an Vinyläther *symm Di-[acetaldehydäthyl]-1,2-äthylacetal* (Kp.<sub>13</sub> 97°), von Cholesterin an Vinyläthyläther das *Additionsprod.*  $CH_3 \cdot CH \left\langle \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ OR \end{array} \right.$  (R = Cholesterinrest). (E. P. 352 474 vom 4/4. 1930, ausg. 6/8. 1931.)

R. HERBST.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Böttcher**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von komplexen Metallverbindungen des Imidazols und seiner schwefelfreien Derivate*, dad. gek., daß man die Salze solcher Metalle mit Ausnahme des Pt, die zur Bldg. von komplexen Kationen mit  $NH_3$  neigen, mit min-



destens soviel in der Imidogruppe nicht substituiertem *Imidazol* (I) oder dessen S-freien Deriv., als zur Bldg. der komplexen Verbb. nötig ist, bei gewöhnlicher Temp. zur Umsetzung bringt. — Z. B. wird eine wss. Lsg. von  $CuSO_4$  mit einer wss. Lsg. von I versetzt, die Lsg. mit A. gefällt u. der Nd. mit A. u. Ä. gewaschen. Das *Prod.* hat die Zus. A, Cu-Geh. 14,14%, zers. sich oberhalb  $250^\circ$ , ist ll. in W. mit schwach alkal. Rk. — In gleicher Weise läßt sich I mit  $CuCl_2$  umsetzen. — Aus I u.  $AgNO_3$  wird eine *Verb.* erhalten, die bei  $129—131^\circ$  schm., Krystalle aus A., Zus. 2 Moll. I + 1 Mol.  $AgNO_3$ . Mit *2-Methylimidazol* liefert  $AgNO_3$  die *Verb.* B, F.  $174^\circ$ . — *Dihydro-2-methylimidazol (Lysidin)* liefert eine  $AgNO_3$ -*Verb.* ähnlicher Zus., F.  $180^\circ$  (Zers.). — Mit *Benzimidazol* entsteht eine  $AgNO_3$ -*Verb.*, F. oberhalb  $260^\circ$ , Ag-Geh. 26,6%. — Ferner lassen sich darstellen die *Verbb.*  $C_3H_4N_2 \cdot HgCl$ , weißer Nd., wl. in W., —  $NiCl_2 \cdot (C_3H_4N_2)_6 \cdot 2 H_2O$ , blaßblaue Krystalle aus W., —  $CoCl_2 \cdot (C_3H_4N_2)_6$ , blaurote Krystalle aus W., —  $MnCl_2 \cdot (C_3H_4N_2)_4 \cdot 3 H_2O$ , —  $CdCl_2 \cdot (C_3H_4N_2)_2$ . — Die *Prodd.* wirken stark desinfizierend. (D. R. P. 531 297 Kl. 12p vom 18/1. 1927, ausg. 7/8. 1931.)

ALTPETER.

**Dr. R. & Dr. O. Weil, Fabrik chem.-pharm. Präparate**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Sulfosalicylsäureverbindungen des Chinins*, dad. gek., daß man auf *Chininbase* 1 Äquivalent bzw. 2 Äquivalente der *Sulfosalicylsäure* einwirken läßt. Man erhält so ein primäres Salz vom F.  $110^\circ$ , Zus.  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_7H_6O_6S$  u. ein sek. Salz vom F.  $124^\circ$ , Zus.  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot (C_7H_6O_6S)_2$ . Die *Prodd.* wirken stark auf Bakterien. (D. R. P. 532 536 Kl. 12p vom 12/10. 1930, ausg. 29/8. 1931.)

ALTPETER.

**Georg Alexander Krause**, München, *Verfahren zum Sterilisieren von Flüssigkeiten*, dad. gek., daß man die Fl. mit sterilisierend wirkenden Gasen, z. B.  $Cl_2$  oder  $O_3$ , u. auch mit oligodynam. Substanzen, z. B. Ag- oder Cu-Füllkörper, zusammenbringt. (Oe. P. 124 033 vom 30/9. 1930, ausg. 10/8. 1931. D. Prior. 12/10. 1929.) M. F. MÜ.

## G. Analyse. Laboratorium.

**Åke Smerling**, *Ein neues Bekleidungsmaterial*. Vf. empfiehlt, Laboratoriums-tische mit Masonitplatten zu belegen. (Svensk farmac. Tidskr. 35. 425. 10/8. 1931.)

E. MAYER.

**H. G. Isbell**, *Haltbare Markierung von Glas- und Porzellangefäßen*. Eine gute keram. Tinte kann aus folgenden Reagentien bereitet werden: 1 Tl.  $K_2CO_3$ , 1 Tl.  $Na_2B_4O_7$ , 2 Tle. Bleiglätte, 2 Tle.  $Co(NO_3)_2$  oder ein anderes Co-Salz. Diese Stoffe werden in fein gepulvertem Zustand mit einem Bindemittel aus 4 Tln. Kopaivabalsam, 1 Tl. Nelkenöl, 1 Tl. Lavendelöl oder mit rohem Leinöl oder einem anderen trocknenden Öl versetzt, so daß die Substanz mit Pinsel oder Feder aufgetragen werden kann. Die organ. Substanz wird mit schwacher Flamme zerstört, dann werden die Markierungszeichen durch zweimaliges Erhitzen auf Rotglut eingebrannt. (Chemist-Analyst 20. 20—21. Mai 1931.)

ASCHERMANN.

**G. A. Korshenzowski**, *Kontinuierlich wirkender Apparat zur Gewinnung gasförmiger Stoffe*. Es wird ein neuer Laboratoriums-Gasentwicklungsapp. beschrieben, der für die Gasherst. aus Fll. oder Lsgg. (z. B. Nitritlg. u.  $H_2SO_4$ ) geeignet ist. Er ist dadurch gekennzeichnet, daß die frischen Fll. kontinuierlich zufließen, während die durchreagierten Lsgg. kontinuierlich den App. verlassen. (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ.: Chimitscheskii Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 4. 415—16. 1931.) SCHÖNFELD.

**S. Rothenfusser**, *Zur Technik der Kryoskopie*. Beschreibung einer Klopfvorr., des sog. *Kryohammers* (Hersteller: GERBER & Co. in Leipzig) zur Überwindung des toten Ganges beim BECKMANN-Thermometer. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 219 bis 221. Juli/Aug. 1931. München, Deutsche Forschungsanstalt f. Lebensmittelchemie.) GROSZFELD.

**E. Cattelain**, *Über den Gehalt der Asbeste für Goochziegel an in Salzsäure löslichem Eisen*. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [2] 13. 138—39. 15/5. 1931. Paris, Faculté de Pharmacie. — C. 1931. I. 1482.) DÜSING.

**J. Obrist**, *Eine automatische Alarmvorrichtung bei Ausfriergefäßen von Hochvakuumapparaten*. Beschreibung eines einfachen Signalapp., der die Erschöpfung rasch verdampfender Kühlmittel akust. anzeigt. (Ztschr. techn. Physik 12. 305—07. 1931. Brünn, Physikal. Inst. d. Deutsch. T. H.) DÜSING.

**Augustin Boutaric**, *Bemerkungen zu den physiko-chemischen Bestimmungen der Molekulargewichte aus der Gasdichte*. Vf. weist nach, daß die Mol.-Gew.-Best.-Methoden von BERTHELOT (Journ. Physique Radium [3] 8 [1899]. 263), GUYE (Journ. Chim. physique 3 [1905]. 321) u. LEDUC (Ann. Chim. [8] 19 [1910]. 441) im Prinzip ident. sind. (Journ. Chim. physique 28. 174—80. 25/3. 1931. Dijon, Univ., Lab. de Chimie Physique.) LORENZ.

**A. Regner**, *Neue Änderung des Apparates von Le Chatelier-Broniewski*. Das Registriergalvanometer nach LE CHATELIER-BRONIEWSKI wird in seinen opt., mechan. u. elektr. Teilen verbessert. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 3. 103—10. Jan.-Febr. 1931. Prag, Tschech. Techn. Hochschule, Inst. f. Metallurgie u. Metallographie.) LOR.

**Alexandre Rothen**, *Die Verwendung einer Glühkathodenheliumlampe als monochromatische Lichtquelle für das Polaroskop*. Die dem meistverwendeten Na-Dublett nahegelegene gelbe He-Linie (5875,6 Å) eignet sich für sehr genaue Messungen. Für Beobachtung im roten Spektralgebiet ist die Linie 6678,1 Å vorteilhaft zu verwenden. (Science 74. 204—05. 21/8. 1931. New York, ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.) KUTZ.

**R. Mecke**, *Einige Ergebnisse der photographischen Ultrarotspektroskopie*. Vf. behandelt einige Beispiele von der Anwendung der modernen ultrarot empfindlichen Platte in Spektroskopie u. Astronomie. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 30. 77—84. Aug. 1931.) FRIESER.

**Ziro Yamauti und Masayasu Okamatu**, *Einige Bemerkungen über die Photometrie von Neon-Glimmlampen mit schneckenförmigen Elektroden und ihre elektrischen und photometrischen Eigenschaften*. Die photometr. Eigg. lassen sich am besten darstellen, wenn sie auf mittleren Entladungsstrom bezogen werden. Untersucht wurde Nutzeffekt, spektrale Lichtverteilung, räumliche Lichtverteilung. (Res. electrotechn. Lab., Tokyo 1930. Nr. 275. 1—24. Jan.) FRIESER.

**J. Heyrovský und V. Nejedlý**, *Polarographische Studien mit der Quecksilber-Tropfkathode*. XVII. Mitt. *Die Reduktion von Stickoxyd und die Bestimmung von Nitrit*. (XVI. vgl. C. 1931. I. 3657.) Neutrale oder alkal. Lsgg. von Nitrit werden durch die Hg-Tropfkathode nicht reduziert. Hingegen kann bei angesäuerten Lsgg. ein Stromanstieg bei der polarograph. Unters. bei  $-0,77$  V festgestellt werden, der auf die Ggw. von NO in der Lsg., das durch die Säure in Freiheit gesetzt wird, zurückzuführen ist. Verss. mit Lsgg., durch die zuerst  $H_2$  geleitet worden war, u. Lsgg., in denen NO gelöst ist, bestätigen diese Ansicht. Schwach angesäuerte Lsgg. zeigen den Stromanstieg bei  $-0,77$  V nicht, was vermutlich damit zu erklären ist, daß die NO-Red. kein primärer Prozeß ist, sondern auf die Ggw. von atomarem H zurückzuführen ist. NO wird wahrscheinlich durch 5 H-Atome zu  $NH_3$  reduziert. Die Methode wird zur Best. des Nitritgeh. von Nitrocellulose u. Schießpulver verwendet. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 3. 126—33. Jan.—Febr. 1931. Prag, Charles Univ. Physico-chem. Inst.) JUZA.

**Stanislaw Bakowski**, *Anwendung des Acetons in der ebullioskopischen Methode zur Bestimmung des Wassergehalts*. Bei mechan. Befeuchtung ergibt die ebullioskop. Methode zur Best. des W.-Geh. Resultate, die mit den mit der Exsiccator- oder Xylol-

methode gewonnenen übereinstimmen. Für adsorbiertes W. werden die Zahlen zu niedrig angegeben, für Substanzen, die in Aceton l. sind, zu hoch. (Roczniki Chemji 11. 269—88. 1931. Warschau, Polytechn.)

WAJZER.

**Stanislaw Bąkowski**, *Anwendung des Methylalkohols in der ebullioskopischen Methode zur Bestimmung des Wassergehalts*. (Vgl. vorst. Ref.) In der ebullioskop. Methode zur Best. des W.-Geh. wurde *Methylalkohol* als Lösungsm. angewandt. Es ergeben sich für mech. befeuchtendes W., Adsorptionswasser, Krystallwasser, W. als Lösungsm., Zellwasser Werte, die mit den mit der Xylol- u. Exsiccatormethode erhaltenen übereinstimmen. Nur wenn die zu untersuchende Substanz in  $\text{CH}_3\text{OH}$  l. war, ergaben sich zu hohe Werte. (Roczniki Chemji 11. 490—504. 1931. Warschau, Chem. Forschungsinst.)

WAJZER.

**J. Hermann** und **J. Moritz**, *Die letzten Fortschritte auf dem Gebiete der in der Industrie verwendbaren gasanalytischen Apparate*. Vff. beschreiben zwei einfach zu handhabende, gasanalyt. App., einen tragbaren u. einen für feste Aufstellung. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 242—43. März 1931.)

DÜSING.

**P. Chall** und **O. Doepke**, *Ein Calorimeter zur Messung von Wärmetönungen in verflüssigten Gasen*. Es wird ein Calorimeter beschrieben, das gestattet, als Calorimeter-Fl. verflüssigte Gase anzuwenden, die bei Zimmertemp. einen Dampfdruck bis zu 10 at haben. Dieses Calorimeter wird an fl. Ammoniak als Calorimeter-Fl. geprüft, u. es wird gefunden, daß sich damit unter Druck in fl. Ammoniak Rk.-Wärmen in entsprechender Weise messen lassen, wie in den bisher üblichen Calorimeter-Fl. bei Atmosphärendruck. Die Eichung des Calorimeters geschah auf elektr. Wege. Die Lösungswärme von  $\text{NaCl}$  in fl. Ammoniak bei Zimmertemp. (ca.  $20^\circ$ ) ergab sich in dem beschriebenen Calorimeter zu:  $+46 \pm 2$  cal/g bzw.  $+2,7$  kcal/mol. (Ztschr. Elektrochem. 37. 357—59. Juli 1931. Forschungslab. Oppau d. I. G. Farbenind. A.-G. [Analyt. Abt.] Ludwigshafen.)

KLEVER.

**H. A. J. Pieters**, *Bestimmung von Kohlenoxyd*. (Vgl. C. 1931. II. 1166.) Vf. untersucht die Analysenmethoden für die Best. von CO in der Luft krit. u. stellt die wichtigsten zusammen. 1. Oxydationsmethoden: CO kann rasch u. genau in Luft u. in Gasen, die auch  $\text{H}_2$  u.  $\text{CH}_4$  enthalten können, volumetr. bestimmt werden, indem man CO mit einer Aufschlammung von  $\text{J}_2\text{O}_5$  in rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{CO}_2$  oxydiert u. diese in KOH absorbiert. Für CO-Luftgemenge wird  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 25%  $\text{SO}_3$  verwendet, für  $\text{H}_2$  oder  $\text{CH}_4$ -haltige Gase mit höchstens 10%  $\text{SO}_3$ . Die Analysen sind auf 0,02 Vol.-% genau. Sehr geringe CO-Mengen werden colorimetr. bestimmt. 2. Best. von CO durch katalyt. Red.: CO wird bei  $250^\circ$  unter Verwendung eines Ni-Katalysators zu  $\text{CH}_4$  reduziert.  $\text{O}_2$  u. Gase, die hydriert werden können, dürfen in dem CO nicht enthalten sein. 3. Best. mit Blut nach der Methode von NICLOUX: Man leitet die zu analysierenden Gase durch eine Blutlg., bis eine deutliche u. immer gleiche Änderung des Adsorptionsspektrums infolge der Rk. zwischen Hämoglobin u. CO festgestellt werden kann. Ein geeignetes Absorptionsgefäß wird beschrieben u. die Zus. einer Absorptionsfl. angegeben. (Ztschr. analyt. Chem. 85. 50—60. 1931. Limburg, Zentrallab. der Staatsmijnen.)

JUZA.

**H. A. J. Pieters**, *Die Bestimmung von Kohlenoxyd im Kohlenoxyd-Luftgemisch*. II. *Die Wirkung einzelner Oxyde und ihrer Gemische*. (I. vgl. vorst. Ref.) Das CO-Luftgemisch wird über oxyd. Katalysatoren geleitet u. das gebildete  $\text{CO}_2$  analyt. bestimmt.  $\text{Ag}_2\text{O}$  oxydiert CO bei Zimmertemp. Es ist aber erforderlich, daß das  $\text{Ag}_2\text{O}$  vor der Analyse mit  $\text{CO}_2$  gesätt. wird, damit das gebildete  $\text{CO}_2$  nicht von ihm gebunden wird. Mit  $\text{MnO}_2$ , das auf verschiedene Weise hergestellt wird, kann auch bei Zimmertemp. gearbeitet werden. Dagegen erfordert  $\text{CuO}$ , verwendet als Draht u. als Nd. auf Quarz oder Asbest, eine Temp. von mindestens  $150^\circ$ . Mit  $\text{CoO}$  muß bei  $280^\circ$  gearbeitet werden. (Ztschr. analyt. Chem. 85. 113—17. 1931. Limburg, Zentrallab. der Staatsmijnen.)

JUZA.

**Henry F. Smyth jr.**, *Die Bestimmung kleiner Mengen von Benzoldämpfen in Luft*. Die C. 1930. I. 1831 beschriebene Methode ist auch bei einer Verdünnung von 1:30 000 verwendbar, selbst in Anwesenheit aliph. Alkohole u. Acetate. Bei Ggw. von mehr als der dreifachen Menge Toluol des Bzl. ist die Best. unsicher. (Journ. ind. Hygiene 13. 227—30. Juni 1931. Pennsylvania, Univ.)

ECKSTEIN.

#### Elemente und anorganische Verbindungen.

**A. Scheinkmann**, *Modifikation der qualitativen Analyse kleiner Mengen Kationen*. Angabe einiger Abänderungen zur früheren Vorschrift (vgl. C. 1931. I. 3376): Zur Lsg. von  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{Pb(OH)}_2$  u.  $\text{HgClNH}_2$  war  $\text{NH}_4$ -Acetat dem  $\text{KNO}_3$  vorzuziehen. Der

Nd. der Chloride wird k. mit 1—2 ccm Ammonacetatlg. ausgezogen, im Filtrat Pb mit  $K_2Cr_2O_7$ , Hg mit  $SnCl_2$  nachgewiesen. Zum Nachweis von Sb u. Sn werden die Sulfide von As + Sn + Sb mit  $NH_3$  +  $NH_4Cl$  bis zur Entfernung von As ausgezogen, der Rest in 20%ig. HCl w. gel., in der Lsg. zeigt Entfärbung von  $KMnO_4$ ,  $SbCl_3$  oder  $SnCl_2$  an, nach völliger (!) Oxydation mit  $KMnO_4$  gibt  $SbCl_3$  mit KJ-Stärke Blaufärbung. 5 bis 8 Tropfen des HCl-Filtrates liefern bei Ggw. von Sn mit 1—2 Tropfen  $Hg_2(NO_3)_2$  graue Färbung oder Nd.; Sb stört dabei durch weißen Nd., der aber bei Ggw. von Sn mit 20—25 Tropfen Ammonacetatlg. grau wird. Endgültige Probe: Zu 10—12 Tropfen Filtrat gibt man 0,05 g Fe-Pulver, erwärmt u. filtriert; Filtrat gibt mit 1 Tropfen  $Hg_2(NO_3)_2$  u. 15—20 Tropfen Ammonacetat bei Ggw. von Sn graue Färbung von Hg oder Nd. — Berichtigung: Die Lsg. der Sulfide von Hg, Ni u. Co wurde zuerst von KOMAROWSKY (nicht von RIESENFELD) vorgeschlagen. (Ztschr. analyt. Chem. 85. 344—46. 1931. Winnitza, Pharm. Inst. W. J. LENIN.)

GROSZFIELD.

**A. Wassiljew, T. Leschtschewa und E. Stutzer**, *Bestimmung der freien Säure in Chromkalialaun*. Für die Best. der freien  $H_2SO_4$  in Chromkalialaun genügt die  $pH$ -Messung der 0,1-n. Lsg. Aus dem  $pH$ -Wert schließt man, unter Anwendung von  $pH$ -Tabellen, die durch Zusatz von bestimmten Mengen 0,1-n.  $H_2SO_4$  zur Alaunlg. u. darauffolgende Neutralisation mit 0,1-n. NaOH erhalten worden sind, auf die Acidität der Alaunlg. Das  $pH$  einer reinen 0,1-n. Alaunlg. entsprach 3,16. Das wurde zunächst an der stabileren violetten Chromalaunform festgestellt. (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ.: Chimitscheskii Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 4. 395—98. 1931.)

SCHÖNFELD.

**Ralph E. Gibbs**, *Quantitative Bestimmung von Ammoniak in Gefrierlaugen*. Zur Best. des freien u. gebundenen  $NH_3$  wird die Dest. in folgender Weise durchgeführt: 50 ccm der zu untersuchenden Lauge werden in einem 500 ccm-Spezialdestillierkolben mit 100 ccm einer 10%ig. NaOH-Lsg. u. 5 ccm einer 10%ig.  $KMnO_4$ -Lsg. versetzt. Zur Vermeidung des Stoßens werden Glasperler zugegeben. Als Vorlage dient  $1/10$ -n.  $H_2SO_4$ , als Indicator Methylorange. Rücktitration mit NaOH. (Chemist-Analyst 20. Nr. 3. 8. Mai 1931.)

ASCHERMANN.

**Ralph E. Gibbs**, *Spezialdestillationsgefäß für die Bestimmung von  $NH_3$  in Gefrier-salzlösungen*. An dem Destillationsgefäß ist ein senkrecht Glasrohr mit Verengungen angebracht, welche durch kleine darauffliegende Glaskügelchen verschlossen werden, die ein Mitreißen von Alkali oder auch von W. (bei der  $NH_3$ -Dest.) verhindern sollen. (Chemist-Analyst 20. Nr. 4. 16—17. Juli 1931. York, Pa., York Ice Machinery Corp.)

SCHUSTERIUS.

**Louis Schreiber**, *Die Bestimmung des Arsens in Arsen- und anderen Mineralien*. Die vom Vf. vorgeschlagene Methode beruht auf der Unlöslichkeit des  $Ag_3AsO_4$  in Essigsäure. 1. *Trennung des As von den anderen anwesenden Elementen*. Das Mineral wird mit rauchender  $HNO_3$  aufgeschlossen, die Lsg. fast bis zur Trockene gedampft, mit 5—10 ccm konz. HCl aufgenommen u. mit 30 ccm 50%ig.  $H_2SO_4$  versetzt. Dann wird eingengt bis zum Auftreten weißer Dämpfe, mit 100 ccm W. wieder aufgenommen, zum Kochen erhitzt u. nach dem Abkühlen filtriert. Nachwaschen mit  $H_2SO_4$ -haltigem W., Versetzen des Filtrates mit 450 ccm konz. HCl u. Fällung des As durch  $H_2S$  bei  $70^\circ$ . Zur Erzielung größerer Reinheit wird der Nd. in  $NH_3$  gel. u. die Fällung in schwefelsaurer Lsg. mit  $H_2S$ -W. wiederholt. 2. *Überführung des  $As_2S_3$  in  $Na_3AsO_4$* . Der Nd. von  $As_2S_3$  wird in der Kälte mit einigen g  $NaNO_3$  u. rauchender  $HNO_3$  versetzt, nach ca. 30 Min. Einw.-Dauer erwärmt u. das Rk.-Prod. fast zur Trockene verdampft u. mit W. aufgenommen. 3. *Fällung mit  $AgNO_3$* . Die noch etwas  $HNO_3$ -haltige Lsg. wird mit einem gemessenen Überschuß von  $AgNO_3$  versetzt, mit  $NH_3$  neutralisiert u. mit Essigsäure leicht angesäuert. Es fällt schokoladebraunes  $Ag_3AsO_4$ . In einem aliquoten Teil des Filtrats wird der Überschuß an Ag durch Titration mit KCNS bestimmt u. daraus As berechnet. Zur Best. des As in durch Säuren schwer angreifbaren Substanzen, wie Antimoniaten, Stannaten usw., wird im Fe-Tiegel ein  $Na_2O_2$ -Aufschluß gemacht. (Ind. chim. Belge [2] 2. 335—38. Aug. 1931.)

ASCHERMANN.

**Anders Ringbom**, *Zur potentiometrischen Bestimmung der Carbonate*. Vf. beschreibt eine potentiometr. Best.-Methode für l. neutrale u. saure Carbonate. Das Carbonat wird als  $PbCO_3$  ausgefällt u. der Pb-Überschuß durch Rücktitration mit  $K_4Fe(CN)_6$  bestimmt. Ausführung: Die Carbonatlg. wird mit einem Überschuß von einer gegen  $K_4Fe(CN)_6$  eingestellten  $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. + 1 ccm 0,1-m.  $K_3Fe(CN)_6$ -Lsg. versetzt u. mit 0,1-m.  $K_4Fe(CN)_6$ -Lsg. titriert. Indicatorelektrode war ein Pt-Blech; als Bezugslektrode diente eine Normkalkalomelektrode. Gewöhnlich wurde bei einem



Vol. von etwa 100 ccm titriert. Bei sauren Carbonaten muß in der Hitze titriert werden. Bei vorgelegten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Mengen von ca. 300 mg bewegten sich die Fehler der Resultate zwischen  $-0,03$  u.  $+0,29\%$ , bei vorgelegten  $\text{NaHCO}_3$ -Mengen von ca. 500—700 mg zwischen  $+0,07$  u.  $+0,12\%$ . (Ztschr. analyt. Chem. 84. 161—66. 1931. Åbo-Akademi, Chem. Inst.)

DÜSING.

**Fr. Hein und W. Daniel**, *Absorption und Abtrennung von Wasserstoff mittels Silberpermanganatlösungen*. Auf Grund der Feststellung, daß Silberpermanganatlsgg. bestimmter Zus.  $\text{H}_2$  rasch,  $\text{CH}_4$  u.  $\text{C}_2\text{H}_6$  dagegen nicht absorbieren, arbeiteten Vff. eine neue Methode zur  $\text{H}_2$ -Best. aus. (Chem. Fabrik 4. 381—83. 23/9. 1931.) FRIESER.

**G. Heyne**, *Ein Weg zur analytischen Bestimmung geringer Mengen Alkalien in wasserunlöslichen Säuren*. Zur Best. der letzten Reste von Alkalien (einiger tausendstel Prozente) in wasserunl. Säuren wie Kieselsäure, Wolframsäure u. Zirkonsäure empfiehlt Vf., die Trennung der Alkalien von der unl. Säure durch Elektrodialyse vorzunehmen. Der aus Jenaer Geräteglas hergestellte Dialysator besteht aus drei Glas-teilen, die durch Flanschschliffe aneinander gesetzt sind. Eine mittlere Trommel mit aufgesetztem, verschließbarem Füllröhrchen dient zur Aufnahme der unl. Säure. Seitlich schließt sich, durch mit Gummiringen ange dichtete Membranfilterscheibchen getrennt, je eine röhrenförmige Kammer an, in die die Elektroden eingeführt werden. Diese liegen außen an den Membranfilterscheibchen an u. werden mit einer Gleichstromquelle bis zu 440 V verbunden. Ist z. B. Wolframsäure mit nur tausendstel Prozenten Alkali in der Trommel, so zieht sich das W. in ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. zur Kathode, während der Anodenraum leer wird. Die Kathodenfl. wird mit einer Pipette aus Jenaer Glas abgezogen u. die Elektrodialyse wiederholt, bis das letzte Washwasser beim Eindampfen keinen Salzurückstand mehr hinterläßt. Das Alkali kann dann nach einem geeigneten Mikroverf. quantitativ bestimmt werden. (Ztschr. angew. Chem. 44. 328—29. 2/5. 1931. Berlin, Osram-Konzern, Studienges. für elektr. Beleuchtung.) DÜSING.

**G. W. Prichodko**, *Über die quantitative Bestimmung von Natriumsalzen (nach Hans Müller)*. Nachprüfung der Methode von MÜLLER (C. 1924. I. 1188) zeigte, daß die Genauigkeit dieser Na-Best. von der Natur der Washfl. (W. oder  $30\%$ ig. A.) abhängig ist. Eine nicht geringere Bedeutung hat die Menge des zur Fällung verwendeten K-Pyroatimoniats; die genauesten Resultate erhält man bei Anwendung von mindestens 5 ccm gesätt. K-Pyroatimoniatslg. auf 0,000 589 74 g Na, Auswaschen des  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ -Nd. mit k. W., Auflösen in  $20\%$ ig. HCl, Zusatz von KJ u. Titration. (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ.: Chimitscheskii Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 4. 403—06. 1931.)

SCHÖNFELD.

**W. Noll**, *Über die Bestimmung des Strontiums in der Mineral- und Gesteinsanalyse*. Die in der Mineral- u. Gesteinsanalyse üblichen Methoden zur Best. des Sr (Oxalatfällung mit Ca, Trennung von diesem mit Ä.-A.) sind bei kleinen Sr-Mengen, wenn keine besonderen Vorsichtsmaßregeln eingehalten werden, mit Fehlern behaftet, durch die die Analyse in einem untersuchten Fall (Sr: Ca = 1: 100) nur auf etwa  $60\%$  des vorhandenen Sr führte. Der Fehler verteilte sich auf die Oxalatfällung (bei einmaliger Fällung etwa  $5\%$ ) u. auf die Ä.-A.-Trennung ( $30$ — $35\%$ ). Das der Oxalatfällung entgehende Sr kann durch einmalige, bzw. wiederholte Mitfällung mit Ca-Oxalat annähernd bzw. quantitativ gewonnen werden. Die Ä.-A.-Methode führt zu besseren Werten bei Verwendung völlig W.-freien A. u. Ä. sowie bei rascher Filtration unter möglichster Fernhaltung von Feuchtigkeit. Von den anderen zur Trennung Sr-Ca angegebene Methoden liefert die  $\text{HNO}_3$ -Trennung sehr gute Resultate, so daß sie wegen ihrer Vorzüge vor der Ä.-A.-Trennung geeignet ist, diese speziell in der Mineralanalyse zu verdrängen. — Die Mitfällung des Sr mit  $\text{PbCrO}_4$  erfolgt trotz der Ähnlichkeit der Ionenradien von Sr u. Pb nur unvollständig bei einem  $\text{pH}$ , bei dem  $\text{SrCrO}_4$  allein nicht gefällt werden würde. Nur wenn die Fällung unter  $\text{pH}$ -Verhältnissen stattfindet, unter denen  $\text{SrCrO}_4$  selbst swl. ist, wird die Mitfällung eine vollkommene. Während die Möglichkeit einer Mitfällung durch die Ähnlichkeit des Ionenradius beider Elemente gegeben ist, ist für den quantitativen Verlauf der Mitfällung die Schwerlöslichkeit des  $\text{SrCrO}_4$  maßgebend. Nach dem Verh. des Nd. gegen Essigsäure ist offenbar ein lockerer u. ein fester gebundener Anteil des  $\text{SrCrO}_4$  zu unterscheiden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 199. 193—208. 21/7. 1931. Göttingen, Univ., Mineralog. Inst.) KLEVER.

**A. Luyckx**, *Beitrag zum Studium der potentiometrischen Titration von Uran mit  $\text{KMnO}_4$* . Vf. untersuchte erstens den Verlauf der elektrolyt. Red. von  $\text{U}^{\text{VI}}$ -Lsgg. u. seine Abhängigkeit von Temp. u. Säurekonz., indem er die Spannung eines in die Kathodenfl. tauchenden Pt-Drahtes gegen eine Normalkalomelektrode maß, u. ver-

folgte ferner potentiometr. den Oxydationsverlauf vorher reduzierter Lsgg. bei der Titration mit  $\text{KMnO}_4$ . Die Verss. zeigten, daß dabei  $\text{U}^{\text{III}}$  u.  $\text{U}^{\text{VI}}$  unter gewissen Bedingungen nebeneinander beständig sind. Bei der elektrolyt. Red. wird bei einem Potentialminimum ebensoviele  $\text{U}^{\text{III}}$  gebildet, wie durch  $\text{U}^{\text{VI}}$  zu  $\text{U}^{\text{IV}}$  oxydiert wird. Es zeigte sich, daß das Gleichgewicht abhängig ist von der H-Tension u. der Säurekonz. Bei größerer Überspannung (glattere Elektrode), bei tieferer Temp. u. höherer Säurekonz. bessere Red. zu  $\text{U}^{\text{III}}$ . An einer Pb- u. Zn-Amalgamelektrode ist die Red. heftiger als an einer Pb-Elektrode. Ebenso wird bei der Oxydation bei Bedingungen, bei denen  $\text{U}^{\text{III}}$  genügend stabil ist,  $\text{U}^{\text{VI}}$  schon gebildet, wenn noch nicht alles  $\text{U}^{\text{III}}$  zu  $\text{U}^{\text{IV}}$  oxydiert ist. Die letzten Spuren von  $\text{U}^{\text{III}}$  u.  $\text{U}^{\text{IV}}$  werden nur sehr langsam oxydiert. Es wird vorgeschlagen, bei einer Spannung von 1 Amp. u. einer Säurekonz. von 20% bei 80° bei 0,195 g  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  12—14 Min. zu reduzieren u. die Titration mit  $\text{KMnO}_4$  ebenfalls bei 80° u. geringer Säurekonz. vorzunehmen. (Bull. Soc. chim. Belg. 40. 269—83. Mai 1931.) ELSTNER.

**R. Steven Gibbs**, *Methode zur Silberbestimmung*. Um die Red. von  $\text{AgCl}$  durch Filtrierpapier bei der gravimetr. Ag-Best. zu vermeiden, schlägt Vf. folgende Arbeitsweise vor: Die salpetersaure Ag-Lsg., die nicht mehr als 0,5 g Ag enthalten soll, wird in einen 100 ccm fassenden Schliffkolben gebracht, mit  $\text{HCl}$  (1:1) gefällt. Nach dem Absitzen wird die überstehende klare Fl. durch ein kleines Filter dekantiert, dann wird der Rückstand mit h. W. bis zum Ausbleiben der Chlorrk. gewaschen. Schließlich wird der Nd. mit etwa 30 ccm W. in einen gewogenen Porzellantiegel gespült, zur Trockene verdampft u. gewogen. Das Filter, das nur winzige Spuren von  $\text{AgCl}$  enthält, wird elektrolytfrei gewaschen, verascht, das reduzierte Ag durch einige Tropfen  $\text{HNO}_3$  gel., mit  $\text{HCl}$  gefällt u. der Inhalt des zweiten Tiegels ebenfalls zur Trockene verdampft u. wie üblich das  $\text{AgCl}$  bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Um eine Zers. des  $\text{AgCl}$  durch Tageslicht zu verhindern, empfiehlt Vf., das Fällungsgefäß mit einer Blechbüchse zu bedecken oder in der photograph. Dunkelkammer zu arbeiten. (Chemist-Analyst 20. Nr. 3. 10—11. Mai 1931.)

ASCHERMANN.

**Walter Berg**, *Die Analyse von Kupferlegierungen und Weißmetallen*. Vf. veröffentlicht einen Analysengang, der sich aus allgemein bekannten Verff. zusammensetzt. (Chem.-Ztg. 55. 530—31. 11/7. 1931.)

DÜSING.

**Herbert Kurrein**, *Vereinfachte Metallbestimmungen in galvanischen Bädern*. Zur Best. von Cu oder Ag in cyanalk. Bädern werden diese Metalle durch Kochen mit chem. reinem Al-Blech ausgefällt. Nach dem Filtrieren oder Dekantieren wird in Salpetersäure gelöst u. bis zum Verschwinden der nitrosen Dämpfe gekocht, worauf in der üblichen Weise titriert werden kann. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. 29. 405—06. 15/9. 1931. Berlin-Niederschöneweide.)

KUTZELNIGG.

**J. G. Fairchild**, *Bestimmung von sehr kleinen Cadmiummengen in zinkreichen Erzen*. Vf. arbeitet mit 1—2 mg Cd bei Ggw. von 1 g gel.  $\text{ZnS}$ . Nachdem die Metalle der Cu- u. As-Gruppe gefällt sind, wird das Filtrat auf 100 ccm gebracht, der Säuregeh. soll 0,3-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsprechen. Abwesenheit von Alkalisalzen ist wichtig. Man sätt. in der Kälte mit  $\text{H}_2\text{S}$  u. läßt den Nd. von  $\text{ZnS}$  u.  $\text{CdS}$  1 Stde. absitzen. Der filtrierte u. mit  $\text{H}_2\text{S}$ -W. gewaschene Nd. wird auf dem Filter mit k. 1:1- $\text{HCl}$  gel., die Lsg. zur Trockene verdampft u. mit 50 ccm 0,3-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgenommen. Wiederholung der Fällung mit  $\text{H}_2\text{S}$ , wenn nötig zweimal. Das Cd wird als  $\text{CdSO}_4$  bestimmt. (Chemist-Analyst 20. 5—6. Mai 1931.)

ASCHERMANN.

**Setsurō Tamaru und Noboru Andō**, *Cassiteritanalyse nach neuer Aufschlußmethode*. (Vgl. C. 1931. I. 1717.) Es wird nachgewiesen, daß Cassiterit leicht vollständig in Calciumorthostannat umgesetzt werden kann, wenn er mit  $\text{CaO}$  u. Holzkohle im Molenverhältnis 1  $\text{SnO}_2$ : 7  $\text{CaO}$ : 0,2 C in einer indifferenten Atmosphäre eine Stde. lang auf etwa 900° erhitzt wird. Die  $\text{CaO}$ -Menge kann noch etwas herabgesetzt werden, aber nicht mehr als dem Molenverhältnis 5  $\text{CaO}$ : 1  $\text{SnO}_2$  entspricht; nach oben hin kann die  $\text{CaO}$ -Menge beliebig gesteigert werden. Auch die C-Menge darf variieren, u. zwar sicher zwischen rund 0,05 u. 0,5 Molen C. Falls die Atmosphäre nicht  $\text{O}_2$ -frei ist, muß man den  $\text{O}_2$  entweder durch Zusatzkohle binden oder aber das Rk.-Gemisch durch Darüberschichten einer wenigstens 2 cm hohen  $\text{CaO}$ -Decke von der äußeren Atmosphäre isolieren. Die prakt. Ausführung der Aufschlußoperation wird ausführlich beschrieben, u. zwar für zwei verschiedene Arbeitsweisen: mit Röhrenofen u. Schiffchen u. mit Porzellantiegel. Die Ursache für die Unaufschließbarkeit des Cassiterits durch Schmelzen mit  $\text{KOH}$  wird bei 500° quantitativ verfolgt, mit dem Ergebnis, daß sich an der Oberfläche des Cassiterits eine l. Stannatschicht von rund 0,015 mm Dicke bildet u. die weitere Rk. verhindert. Aus den Ergebnissen folgt

ferner, daß der Cassiterit durch einfaches Schmelzen mit KOH vollständig aufgeschlossen werden könnte, falls er feiner gemahlen werden kann, als einem Korndurchmesser von 0,03 mm entspricht. (Ztschr. analyt. Chem. **84**. 89—98. 1931. Tokyo-Ookayama, Physikal.-Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) DÜSING.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Leah Ascham**, *Eine colorimetrische Eisenmethode für biologische Stoffe*. Von den Stoffen wird soviel, wie wenigstens 0,25—0,30 mg Fe entspricht, mit  $H_2SO_4 + HNO_3$ , schließlich unter Zusatz von  $HClO_4$  mineralisiert. Die Lsg. wird mit W. verd., in einem Teil der Säuregeh. auf 1,5 n. eingestellt, unter Zugabe von  $HNO_3$  u. K-Persulfat das Fe mit KCNS in Rhodanid übergeführt u. mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Messung gegen Vergleichslsg. aus reinem Fe. Weitere Einzelheiten im Original. (Journ. Home Economics **23**. 776—78. Aug. 1931. Georgia, Experiment Station.) GROSFELD.

**R. C. Malhotra**, *Eine Abänderung der Methode von Pervier und Gortner zur Bestimmung der Pentosane in Pflanzenstoffen*. Krit. Unters. der bekannten chem. u. biol. Pentosanbest.-Methoden, besonders der Methode von PÉRIER u. GORTNER (C. 1924. I. 2017). Beschreibung einer vom Vf. entwickelten Arbeitsweise, die die gleichmäßigsten u. höchsten Werte liefert. (Journ. Indian. chem. Soc. **8**. 51—58. Febr. 1931. Chicago, Univ.) W. SCHULTZE.

**W. M. Kirjan**, *Die Nachteile des Benzidinmikroverfahrens für die Basenbestimmung nach W. C. Stadie und E. C. Ross. Abänderung des Verfahrens*. Nachdem sich das Verf. von STADIE-ROSS (C. 1926. I. 1467) zur Best. der gesamten anorgan. Basen bei der Analyse von Roggenkörnern als unzulänglich erwiesen hatte, wurden die verschiedenen Operationen des Verf. eingehend geprüft. Der Hauptfehler des STADIE-ROSS-Verf. besteht darin, daß das Verh. der Ca- u. Mg-Salze nicht genügend berücksichtigt wird. Bei der Phosphatfällung in einem Substrat mit  $pH = 8,0$  werden Mg u. Ca teilweise mitgefällt u. entgehen der Best.  $CaSO_4$  u.  $MgSO_4$ , nach STADIE u. ROSS gegläht, zerfallen unter Bldg. unl. Oxyde des Ca u. Mg u. entgehen teilweise der Best. Die Modifikationen des Vf., die zur Vermeidung von Fehlern auch für Urin, Fäces, Blutserum usw. berücksichtigt werden müssen, bestehen in Herabsetzung der Rk. des Substrats bei der Phosphatfällung auf  $pH = 5,0$  u. Abänderung der Technik des Glühens. Neben diesen Hauptfehlerquellen sind noch folgende aufgedeckt worden: mechan. Substanzverluste, Einstellung des Benzidintiters, Bedingungen des Eindampfens u. der Entfernung von  $(NH_4)_2SO_4$ . (Biochem. Ztschr. **237**. 73—86. 15/7. 1931. Leningrad, Biochem. Abt. des Staatsinst. für experimentelle Med.) KOBEL.

**C. C. Lucas und E. J. King**, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die jodometrische Titration von Glutathion und anderen Sulfhydrylverbindungen*. Die Vff. hatten vor kurzem (C. 1931. II. 1885) gezeigt, daß bei der jodometr. Titration von SH-Glutathion mit Stärke als Indicator das  $pH$  der Lsg. beachtet werden muß. Von  $pH = 0$  bis 5,2 wird die theoret. Jodmenge verbraucht, von  $pH = 5,2$  bis 7,0 erfolgt allmähliche, über  $pH = 7$  sehr rasche Zunahme des Jodbindungsvermögens. Tempp. über  $30^\circ$  sind zu vermeiden. Vff. berichten nun über Verss. über den Einfluß von  $pH$  u. der Temp. auf die jodometr. Titration von Thiophenol, Thiokresol, Thioglykolsäure u. Cystein. Es wird gleichfalls Stärke als Indicator benutzt. Die SH-Verbb. oxydierte man mit überschüssigem Jod u. titrierte den Jodüberschuß mit Thiosulfat zurück. Hinsichtlich des  $pH$  verhalten sich Thiophenol, Thiokresol u. Thioglykolsäure bei der Titration wie Glutathion. Cystein soll auch in saurer Lsg. keine konstanten Werte liefern. Hierüber stellen Vff. weitere Verss. in Aussicht. Bei SH-Verbb. mit einer COOH-Gruppe wird die Titration durch die Temp. beeinflußt. Besonders groß ist dieser Einfluß bei Cystein, das deshalb nur unter  $0^\circ$  titriert werden soll. (Canadian Chem. Metallurgy **15**. 192. Juli 1931.) SCHÖBERL.

**E. Laborde und Enver**, *Modifikation der Fettbestimmung in Organen nach Kumagawa-Suto*. Vff. vereinigen die 3 sonst üblichen Operationen — 8-std. Extraktion, Eindampfen des Extraktes im Vakuum u. Verseifung des Rückstandes — zu einer, indem sie nach 6-std. Extraktion unterbrechen, 50 ccm 4-n. KOH zusetzen u. dann während weiterer 2 Stdn. gleichzeitig extrahieren u. verseifen. (Bull. Soc. Chim. biol. **13**. 712—13. 1931.) PANTKE.

**Pierre Thomas**, *Farbreaktionen der Nucleinsäuren*. Vf. verweist auf die von ihm früher zum Nachweis von freien u. gebundenen Pentosen, sowie zur Verschiebung des in der Hefe- u. Thyminucleinsäure enthaltenen Kohlehydrates empfohlenen Reagentien einer  $0,3\%$ ig. Lsg. von  $\beta$ -Naphthol in konz.  $H_2SO_4$  einerseits (C. 1925. I. 1233;

II. 77) u. einer 0,1<sup>o</sup>/<sub>ig</sub> Lsg. von Tryptophan in 50<sup>o</sup>/<sub>ig</sub> HCl andererseits (THOMAS u. MAFFEI, C. 1927. I. 779. 2435). Das  $\beta$ -Naphtholreagens färbt sich mit Arabinose-, Ribose- u. Xylosehaltigen Prodd. ultramarinblau, mit Apiose grün, mit Glucuronsäure bläulichgrün, in konz. Lsg. blau, grün gerändert. Für die Unters. von Nucleinsäure eignet sich das Tryptophanreagens aus 1 Vol. 0,2<sup>o</sup>/<sub>ig</sub> Tryptophanlg. u. 1 Vol. konz. HCl besser. Man erhitzt einige mg des zu untersuchenden Prod. mit 2 ccm des Reagens während 5 Min. Gewöhnliche Pentosen färben sich dabei blaßgrün, in hellbraun umschlagend, Apiose orangebl. Die mit Thymonucleinsäure entstehende rubinrote Färbung geht nicht in Chlf. u. Ä., aber teilweise in C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH. Digitoxosehaltige Auszüge aus Folia digitalis erzeugen andere Färbungen als Thymonucleinsäure, mit  $\beta$ -Naphthol brauner Ring, nach einiger Zeit dunkelgrün, mit Tryptophan rötlich-braune Färbung. Der in der Thymonucleinsäure enthaltene Zucker ist also keine Digitoxoseähnliche Desose. Lävulinsäure wird mit dem Tryptophanreagens blaßrosa, Galaktose u. Mannose gelb oder hellbraun, Glucose rosaviolett, Fructose hellrot, nach 5 Min. dunkelbraunrot. (Ztschr. physiol. Chem. 199. 10—12. 26/6. 1931. Klausenburg, Biochem. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

**M. Javillier** und **H. Allaire**, *Über die Technik der Bestimmung des Nucleoproteidphosphors*. Nach Entfettung des fein zerkleinerten Gewebes durch Extraktion mittels A. u. Ä. wird der Nucleoproteid-P mittels 12,5<sup>o</sup>/<sub>ig</sub> NaCl-Lsg. extrahiert; die dabei nötige schnelle u. vollständige Durchfeuchtung des Gewebepulvers wird mit Hilfe von 0,5 ccm Triacetin erreicht. Aus dem Extrakt werden die Nucleoproteide mittels n. HCl ausgefällt, abfiltriert, mit A. gewaschen, getrocknet u. mit HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verascht. In der so erhaltenen Lsg. wird P nach einer der üblichen Mikromethoden bestimmt. Die Methode gestattet die Ermittlung des Nucleoproteid-P mit etwa 5<sup>o</sup>/ <sub>Genauigkeit. (Bull. Soc. Chim. biol. 13. 678—84. 1931.)</sub>

PANTKE.

**A. Durupt** und **A. Schlesinger**, *Colorimetrische Mikrobestimmung des Kaliums im Blut*. Fällung des K in 0,2 ccm Serum mit Na-Kobaltinitrit u. colorimet. Best. des in der Fällung enthaltenen Co als blaues Co-Ammonrhodanid in Amylalkohol-Ä. gegen einen Co-Standard. (Bull. Soc. Chim. biol. 13. 700—02. 1931.)

PANTKE.

**Tibor László**, *Über Eisenbestimmung im Blute*. I. Zur Best. des Fe-Geh. im Vollblut bedient sich Vf. des colorimetr. Verf. von WILLSTÄTTER (C. 1922. II. 358) u. des Titanverf. in der JAHNSCHEN Modifikation (C. 1912. I. 428). Es gelingt mit keinem dieser beiden Verf., Fe im Blute mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen, wie dies am Hämoglobin oder an dessen wss. Lsgg. ohne weiteres möglich ist. (Biochem. Ztschr. 237. 483—91. 24/7. 1931. Budapest, Univ., Physiol.-chem. Inst.)

**L. Klein**, *Über Eisenbestimmung im Blute*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Das Verf. von WILLSTÄTTER liefert bei Fe-Bestst. im Hämoglobin einen Mittelwert, der nur um ein Geringeres höher ist als der allgemein als richtig angenommene; nach dem WONGSCHEN Verf. (C. 1928. II. 925) erhält man oft noch etwas höhere Werte. Im Kaninchenblut erhält man mit dem WONGSCHEN Verf. meistens mehr, zuweilen viel mehr Fe, als sich aus der hämocolorimetr. Best. nach AUTENRIETH u. KÖNIGSBERGER berechnen läßt. Das Titanverf. liefert fast immer wesentlich zu niedrige Fe-Werte. (Biochem. Ztschr. 237. 492—96. 24/7. 1931. Budapest, Univ., Physiol.-chem. Inst.)

**Robert C. Frederick**, *Kohlenoxydvergiftung, ihre Entdeckung und die Bestimmung der prozentualen Sättigung des Blutes mittels des Hartridge'schen Reversionsspektroskops*. Beschreibung eines Spektroskops, das speziell zur quantitativen Best. des CO-Hämoglobins bestimmt ist; es ermöglicht die Best. auch sehr kleiner CO-Konz. (4—5<sup>o</sup>/<sub>), z. B. bei chron. Vergiftungen. Abbildungen u. Einzelheiten im Original. (Analyst 56. 561—68. Sept. 1931. Greenwich S. E. 10, Royal Naval Med. School.)</sub>

PANTKE.

—, *Pharmacopée Belge, Quatrième édition*. Krit. Angaben über Inhalt der 4. belg. Pharmakopöe. (Pharmaz. Ztg. 76. 902—05. 12/8. 1931.)

SCHÖNFELD.

**Ludwig Kroeber**, *Die Prüfung des Arzneiglases auf Grund der Nachtragsverordnung zum Deutschen Arzneibuch, 6. Ausgabe*. (Apoth.-Ztg. 46. 1169—71. 16/9. 1931.)

SCHÖNFELD.

**O. Schlenk**, *Zur Prüfung des Bismutum subcarbonicum nach dem D. A.-B. 6*. Abänderungsvorschläge zur Methode des D. A.-B. 6, die sich hauptsächlich auf Materialeinsparung erstrecken. (Pharmaz. Ztg. 76. 505. 2/5. 1931.)

SCHÖNFELD.

**W. Peyer**, *Zur Mutterkornfrage. Nebst einem Anhang: Neuere historische Forschungsergebnisse*. Krit. Überblick der zahlreichen Prüfungsmethoden. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 71. 456—58. 462—63. 18/8. 1931.)

SCHÖNFELD.

G. Warnecke, *Acidum citricum, Acidum tartaricum, Extracta. Prüfung auf Schwermetalle (Blei, Kupfer)*. Krit. Bemerkungen zu den Vorschriften des D. A.-B. 6. (Apoth.-Ztg. 46. 1062—63. 29/8. 1931. Schleswig.) SCHÖNFELD.

## H. Angewandte Chemie.

### III. Elektrotechnik.

Ch. Féry und Reynaud-Bonin, *Über einen Akkumulator von großer Kapazität, der nicht sulfatisierbar ist*. Vff. beschreiben einen Akkumulator, dessen negative Platten durch eine semipermeable Wand, die für Ionen, aber nicht für Gase durchlässig ist, vor der oxydierenden Wrkg. des Sauerstoffs geschützt sind. Durch eine mit H<sub>2</sub> gefüllte Haube, die über die negative Platte u. die halbdurchlässige Wand greift, wird auch eine Einw. des Luftsauerstoffs unmöglich gemacht. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1035—37. 27/4. 1931.) DÜSING.

Accumulateurs Tudor, Soc. An., Brüssel, *Säurescheider*. Der Scheider für Akkumulatorensäure besteht aus einer Anzahl hintereinander parallel angeordneter durchlochter u. durch einen Rahmen zusammengehaltener Platten. Die Öffnungen der Rahmen weisen verschiedene Größen auf. (Belg. P. 353 354 vom 6/8. 1928, ausg. 5/2. 1929. D. Prior. 31/1. 1928.) DREWS.

Geo Bray & Co. Ltd., England, *Elektrisches Heizelement*. Die metall. Umhüllung des Elementes besteht aus verchromtem Eisen oder Stahl, dessen äußere Fläche mit Cu- oder Fe-Oxyd überzogen ist. Die im Innern des Elementes entwickelte Wärme soll auf diese Weise schneller nach außen geleitet werden. (F. P. 710 155 vom 30/1. 1931, ausg. 19/8. 1931. E. Prior. 8/2. 1930.) GEISZLER.

Westinghouse Lamp Co., übert. von: Harvey C. Rentschler, East Orange, und Donald E. Henry, Bloomfield, New Jersey, *Photoelektrische Röhre*. Die Hülle besteht aus einem Glas, das durchlässig ist für Strahlen zwischen 2400 u. 4500 Å. Die lichtempfindliche Kathode ist aus U hergestellt. Die Röhre ist nur für Strahlen zwischen 3300 u. 3200 Å empfindlich. (A. P. 1 815 073 vom 12/6. 1929, ausg. 21/7. 1931.) GEISZLER.

Standard Telephones and Cables (Australasia) Ltd., Sydney, Australien (Erfinder: Albert Ray Olpin, New York), *Photoelektrische Zelle*, bei der die lichtempfindliche Schicht aus Alkalien oder Erdalkalien besteht. Die Schicht wird der Einw. von S-Dämpfen ausgesetzt, die sie mit einem dünnen Überzug überziehen. Die Empfindlichkeit der Zelle besonders für rote Strahlen wird gesteigert. (Aust. P. 26 038/1930 vom 4/4. 1930, ausg. 30/4. 1931. A. Prior. 6/4. 1929.) GEISZLER.

Radiovisor Parent Ltd. und Frederick Hurn Constable, London, *Lichtempfindliche Zelle*. Um ein Hindurchtreten von Lichtstrahlen durch die Rück- u. Seitenwände des Trägers für die lichtempfindliche Schicht zu verhindern, stellt man diesen aus völlig undurchsichtigem Glas her. (E. P. 351 468 vom 24/3. 1930, ausg. 23/7. 1931.) GEISZLER.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, *Selenzelle*. Um die Temp. der Zelle konstant zu erhalten, bringt man diese in einem Behälter unter, dessen Wände zum mindesten teilweise gegen Wärme isoliert sind. Man kann auch die Zelle durch elektr. Strom, dessen Stärke durch einen Thermokontakt geregelt wird, auf konstante Temp. erhitzen u. die ganze Einrichtung mit einem DEWARschen Rohr umgeben. (F. P. 707 923 vom 18/12. 1930, ausg. 16/7. 1931. D. Prior. 19/12. 1929.) GEISZLER.

General Electric Co., New York, übert. von Sylvester Boyer, Lynn, Massachusetts, V. St. A., *Kondensator*. Als dielektr. Material wird Nitrobenzol in Vorschlag gebracht, das eine hohe induktive Kapazität besitzt. Das Dielektrikum kann als Fl. oder in Papier getränkt Anwendung finden. Nach A. P. 1 816 762 soll eine Mischung von Nitrobenzol u. Nitrotoluol als Kondensatorfüllung verwendet werden. Die Mischung hat einen tieferen Gefrierpunkt u. einen höheren Kp. als das reine Nitrobenzol. (A. P. P. 1 769 874 vom 4/12. 1925, ausg. 1/7. 1930 u. 1 816 762 vom 16/3. 1927, ausg. 28/7. 1931.) GEISZLER.

Western Electric Co. Ltd., New York, übert. von Paul P. Zimmerman, Chicago, *Magnetisches Material*. Als Isoliermittel für die Metallteilchen von Massenkernen wird Zirkonsilicat allein oder in Mischung mit Kaolin empfohlen. Die elektr.

u. mechan. Eigg. des Kernes sollen verbessert werden. (A. P. 1 818 596 vom 13/9. 1930, ausg. 11/8. 1931.)

GEISZLER.

**Bell Telephone Mfg. Co.**, Antwerpen, *Magnetische Legierung*. Die Legierung besteht aus Ni, Fe, Co u. geringen Mengen wenigstens eines der Elemente Mo, Cr, W, Mn, V, Ta, Zr, Cu, Si. (Belg. P. 353 710 vom 23/8. 1928, ausg. 5/2. 1929. A. Prior. 19/9. 1927.)

DREWS.

**International Nickel Co. Inc.**, New York, übert. von: **Arthur Scott Shoffstall** und **Augustus Ernest Kayes**, Huntington, V. St. A., *Magnetische Legierungen*. Die Legierungen enthalten 35–95% Ni, Fe u. nicht mehr als 0,5% C, Si, Schwefel u. P. Gegebenenfalls können sie auch noch etwa 1% Mn u. weniger als 10% Cu enthalten. Die Legierungsmetalle sollen möglichst rein sein, u. es soll nur so viel Kohle zugegen sein, daß Oxydation verhütet wird u. der Geh. der Legierungen an C 0,05% nicht übersteigt. Die Legierungen besitzen bei der Herst. hohe Permeabilität bei geringem elektr. Widerstand. (E. P. 350 603 vom 21/3. 1930, ausg. 9/7. 1931. A. Prior. 19/4. 1929.)

KÜHLING.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt, *Magnetische Legierung zur Herstellung von Massekernen*. Um die hoch Ni-haltige Legierung leicht pulvern zu können u. zur Erzielung einer hohen Anfangspermeabilität setzt man derselben einen Stoff zu, der im Fe in fl. Zustand unl. ist. Es kommt z. B. in Frage: Pb, Th, Bi oder Ag in Mengen von 0,1–5% der Gesamtlegierung. (F. P. 706 103 vom 21/11. 1930, ausg. 19/6. 1931. D. Prior. 23/11. 1929.)

GEISZLER.

**Walter Leonard Lorkin** und **Henry Bevan Swift**, London, *Sichtbarmachen von Rissen o. dgl. in magnetischen oder magnetisierbaren Stoffen*. Auf die zu untersuchenden Stoffe werden Mischungen eines KW-stoffes, wie Paraffinöl, mit fein gepulvertem, schwarzem magnet. Eisenerz aufgebracht. Letzteres schlägt sich auf den festzustellenden Rissen nieder. (E. P. 351 767 vom 16/7. 1930, ausg. 23/7. 1931.)

KÜHLING.

**International Standard Electric Corp.**, New York, *Verfahren zur Wärmebehandlung von Massekernen, besonders für Belastung von Signalleitungen*, dad. gek., daß die Kerne einem hochfrequenten Magnetfeld ausgesetzt sind. — Der Kern wird auf diese Weise rasch auf eine gleichmäßig hohe Temp. gebracht, ohne dabei seine Isolation zu gefährden u. ohne daß Sinterungserscheinungen zwischen den Pulverteilchen eintreten. (D. R. P. 531 590 Kl. 21 g vom 17/10. 1929, ausg. 14/8. 1931. A. Prior. 17/10. 1928.)

GEISZLER.

#### IV. Wasser; Abwasser.

**B. A. Adams**, *Wirkung gelöster Aluminiumsalze auf das Enthärtungsvermögen basenaustauschender Stoffe*. Nach wiederholter Behandlung von Kenzelit (Glaukonit) mit verd. Aluminiumsulfat- u. Kochsalzlg. tritt auch in Ggw. anderer Ionen in den im W. üblichen Konz. eine gleichmäßige Aufnahme u. Abgabe von Al ein; dabei ist das Enthärtungsvermögen auf 57% des ursprünglichen vermindert. Bei gleicher Behandlung von synthet. Zeolithen (Doucil) erfolgt Abscheidung von Al(OH)<sub>3</sub> u. teilweise Aufnahme des Al in den Zeolithkomplex unter völliger Aufhebung des Austauschvermögens, das erst nach Behandlung mit Natriumsilicatlg. wieder hergestellt wird. (Water and Water Engin. 33. 487–88. 21/9. 1931. Teddington, Middlesex.)

MANZ.

—, *Das Warum und Wie der Wasserreinigung*. Es werden die üblichen Methoden zur Entkeimung u. Schöning des Trinkwassers erläutert. (Publ. Works 62. Nr. 9. 15–16. 60. 72. Sept. 1931.)

MANZ.

—, *Bakterien und Wasserversorgung*. Es wird Zweck u. Durchführung der bakteriolog. W.-Kontrolle erläutert. (Publ. Works 62. Nr. 9. 34. 76. Sept. 1931.)

MANZ.

**J. F. T. Berliner** und **Arthur E. Howe**, *Ammoniak-Chlorbehandlung von Wasser*. Vortrag über Durchführung u. Vorteile der Ammoniak-Chlorbehandlung von Trinkwasser. (Canadian Engineer 61. Nr. 10. 17–18. 55–56. 8/9. 1931.)

MANZ.

**P. Andre**, *Desinfektion Keime führender Brunnen. (Trinkwasserentkeimung)*. Eine durch örtliche Keimböden in der Umgebung des Brunnens bedingte Infektion ließ sich durch Zuführung großer Mengen Chlor u. gleichzeitig großer W.-Mengen, welche den Brunnenspiegel um 1 m erhöhen, beseitigen. (Gesundheitsing. 54. 574. 19/9. 1931. Leverkusen-Wiesdorf.)

MANZ.

**K. Wrede** und **W. Kling**, *Die Abnahme der Mineralstoffe in erdalkalischen Mineralwässern infolge der Enteisung*. Vff. konnten feststellen, daß erdalkal. Säuerlinge bei der Enteisung eine Abnahme an gel. festen Mineralstoffen bis zu 28% erfahren.

Diese Abnahme ist in der Hauptsache bedingt durch den Ausfall von  $\text{CaCO}_3$ , der bei einigen Mineralwässern ganz erheblich ist. Bei der Enteisung wird auch  $\text{CO}_2$  zum größten Teil entfernt, u. es entsteht zunächst eine kalkübersätt. Lsg. Der Ausfall von  $\text{CaCO}_3$  hieraus wird gehemmt, wenn das W. sofort nach der Enteisung u. Filtration mit  $\text{CO}_2$  gesätt. u. auf Flaschen gefüllt wird. Wird das W. aber, wie es häufig geschieht, erst einige Tage in Behältern stehen gelassen, so schreitet das Ausfallen des  $\text{CaCO}_3$  weiter fort u. der Rückgang an Mineralstoffen wird noch größer. Inwieweit auch die Menge der im Mineralwasser seltener vorkommenden Stoffe eine Veränderung erfährt, wurde nicht festgestellt. Es ist aber mit Sicherheit anzunehmen, daß neben Fe auch Mn,  $\text{PO}_4'''$  u. As ausfallen. — Es wird gefordert, daß die Angaben auf Etiketten u. Prospekten über Menge u. Art der gel. Mineralstoffe sich auf das in Flaschen in den Handel gebrachte W. beziehen u. nicht auf das ursprüngliche, unbehandelte W. (Ztschr. angew. Chem. 44. 302—04. 25/4. 1931. Gießen, Chem. Unters.-Amt.) SKALIKS.

**Albert Lütje**, *Die Desinfektion und Reinigung in der Mineralwasserindustrie.* (Vgl. C. 1931. II. 288.) In den verwendeten Mitteln bedingt NaOH starke Reinigungs- u. Desinfektionswrkg., unterstützt von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  macht Ausscheidungen in harten Wässern feinkörnig u. leicht abspülbar. Wasserglas schützt bei Al u. Sn gegen Korrosion. Von Cl-Verbb., von der Temp. außerordentlich verschieden abhängig, werden Neomosan, Liebicin, Chloramin u. Caporit beschrieben. Minlos, Minlosin, Purin, Neopurin, sowie „P<sub>3</sub> steril“ sind Mischungen von Alkalien in Wasserglas. (Mineralwasser-Fabrikant 35. 119—21. 488—89. 9/5. 1931. Bremen.) GROSZFELD.

**A. M. Buswell**, *Die Biologie des aktivierten Schlammes — ein historischer Rückblick.* (Vgl. C. 1931. II. 2370.) Besprechung der bisherigen Arbeiten an Hand von Literaturangaben. (Sewage Works Journ. 3. 362—68. Juli 1931. Urbana, Ill.) MANZ.

**Willem Rudolfs** und **Noel Chamberlin**, *Verluste an Ammoniak-Stickstoff in Tropffiltern.* Die Umwandlung der im Kanalisationswasser enthaltenen  $\text{NH}_3$ -Mengen zu Nitrat ist in den einzelnen Filterformen verschieden u. hängt außerdem von der Temp. u. somit von der Jahreszeit ab. Die bis zu 25% gefundenen N-Verluste werden auf direkte Bldg. von  $\text{N}_2$  u. auf Verdampfung flüchtiger Ammoniakverbb. zurückgeführt. (Ind. engin. Chem. 23. 828—30. Juli 1931. New Brunswick.) W. SCHULTZE.

**J. Tillmans**, *Die Bedeutung der chemischen Wasseruntersuchung.* Überblick über die Verschiedenartigkeit der Unters. von Trink-, Mineral-, Brauch-, Fluß- u. Abwasser. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 51—57. Juli/Aug. 1931. Frankfurt a. M.) GD.

**Otto Mayer**, *Die Carbonatzahl im Rahmen der Wasseranalyse.* Bedeutung der Carbonatzahl u. prakt. Angaben zur Methodik der Wasserunters., Tabellen zur Berechnung der Carbonathärte u. des gebundenen u. freien  $\text{CO}_2$ . Wesen der Härtearten. Prakt. Wasseranalysen. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 271—91. Juli—Aug. 1931. Würzburg, Staatl. Unters.-Anst. f. Nahrungs- u. Genußmittel.) GD.

**H. V. Churchill**, *Vorkommen von Fluoriden in einigen Wässern der Vereinigten Staaten.* 5 infolge des Auftretens von fleckigem Zahnschmelz verdächtige W.-Proben enthielten 2,0—13,7 mg/Liter F als Fluorid; von weiteren 26 geprüften Proben enthielten 16 F in Mengen unter 1 mg/Liter. Zur Best. der Fluoride in W.-Proben setzt man zu 100 ccm der gegebenenfalls vorher in Platin eingeeengten Probe 1 Tropfen Methylrotlsg.,  $\frac{1}{1}$ -n. HCl bis zur sauren Rk., 10 ccm 20%ig. NaCl-Lsg., filtriert u. wäscht den sich ergebenden Nd., setzt zum Filtrat in einer Glasstöpselflasche einen gemessenen Überschuß 0,08-molarer  $\text{FeCl}_3$ -Lsg., 2 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. HCl, 10 ccm 5%ig. KJ-Lsg. u. titriert nach 30 Min. Stehen im W.-Bad bei 38° den Überschuß mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  u. Stärke zurück. Daneben blinder Vers. mit 100 ccm dest. W. u. gleichen Reagenzienmengen. (Ind. engin. Chem. 23. 996—98. Journ. Amer. Water Works Assoc. 23. 1399 bis 1407. Sept. 1931.) MANZ.

**J. Tillmans**, *Leitsätze für die Beurteilung von Mineralwässern und künstlichen Mineralwässern.* Vorschläge auf Grund der Kommissionsberatungen. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 138—47. Juli/Aug. 1931. Frankfurt a. M.) GROSZFELD.

**Franz Hundeshagen** und **F. W. Sieber**, *Kritische Bemerkungen zur Kieselsäure in Mineralwasseranalysen.* Bei der Unters. von Mineralquellen wurde festgestellt, daß der Kieselsäuregeh. als wesentlich zu hoch angegeben ist. Dieses wird vor allem darauf zurückgeführt, daß bei älteren Analysen eine schlechte Trennung von  $\text{SiO}_2$  u.  $\text{CaSO}_4$  erfolgt ist. Es können allerdings auch nicht genügend widerstandsfähige Flaschengläser oder eine Neubetonierung des Brunnenbeckens dafür verantwortlich gemacht werden. (Ztschr. angew. Chem. 44. 683—85. 15/8. 1931. Stuttgart.) SCHUSTERIUS.

## V. Anorganische Industrie.

**Brian G. Luff**, *Die Glimmerindustrie in Bihar, Indien*. Beschreibung der Glimmerlagerstätten, der Entw. ihres Abbaues, des Betriebes u. der Verwendungsmöglichkeiten für Glimmer. (Bull. Inst. Mining Metallurgy 1931. Nr. 324. 1—17. 4 Tafeln. Sept.) R. K. MÜLLER.

**Raffaele Sansone**, *Kontrolle der elektrolytischen Erzeugung von Bleichpulver*. Ratschläge für die chem. Überwachung der Herst. von Bleichkalk mit Hilfe von *Elektrolychlor*. Zu untersuchen sind: Kochsalz, Kalk u. Chlorgas; außerdem ist die richtige Einw. des Chlors auf das Kalkhydrat u. dessen völlige Absättigung zu überwachen. (Textile Colorist 53. 626—27. Sept. 1931.) FRIEDEMANN.

**H. Utermöhlen**, *Die Bestimmung der hydrolytischen Acidität der Bleicherde, ein neuer Weg zur Feststellung ihrer Entfärbungskraft*. Mit zunehmender Bleichkraft nimmt auch die hydrolyt. Acidität der Bleicherden zu, so daß für die Best. der Entfärbungskraft von Bleicherden folgende Methode vorgeschlagen wird: 100 g Bleicherde werden mit 250 ccm n. *Na-Acetat*-Lsg. 1 Stde. geschüttelt. In 125 ccm Filtrat wird mit NaOH die Acidität titriert. Bei aktivierten Erden ist natürlich die Eigenacidität in Abzug zu bringen. (Chem.-Ztg. 55. 625—26. 15/8. 1931.) SCHÖNFELD.

**O. Burghardt**, *Aktivierete Bleicherden*. Vf. beschreibt die Herst. aus Isartonen mittels HCl. (Ind. engin. Chem. 23. 800—02. Juli 1931.) H. SCHMIDT.

**Gossudarstwenny trest uglechimitscheskoi promyshlennosti „Koksbenzol“**, U. S. S. R. (Erfinder: L. A. Berl), *Verfahren zum Oxydieren von Schwefelwasserstoff*. Die als Katalysatoren zur Durchführung der Oxydation erforderlichen Eisen- u. Mangan-oxide werden in der Weise hergestellt, daß man eine Silicatlg. mit der Lsg. der Eisen- oder Mangansalze versetzt, das ausgeschiedene Gel wäscht u. im Luft- oder Sauerstoffstrome trocknet. (Russ. P. 19 618 vom 25/11. 1927, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Arbeiten mit flüssigem Ammoniak*. Das Arbeiten mit fl.  $\text{NH}_3$ , besonders die Herst. von Salzen aus Lsgg. oder Suspensionen geeigneter Stoffe in fl.  $\text{NH}_3$ , erfolgt in Gefäßen, welche aus Cu oder Ni enthaltenden Metallen bestehen, wie Stahl V6a, Monelmetall, Stähle NCT o. dgl., in Gefäßen aus zinkfreien Bronzen, in eisernen Gefäßen, deren Innenfläche mit Edelblei überzogen oder emailliert ist oder in Gefäßen aus gewissen natürlichen oder künstlichen Kautschukarten. (F. P. 707 632 vom 20/11. 1930, ausg. 10/7. 1931. D. Prior. 10/10. 1930.) KÜHL.

**Chemical Construction Corp.**, Delaware, übert. von: **Ingenuin Hechenbleikner**, Charlotte, North-Carolina, *Verfahren und Vorrichtung zum Konzentrieren von Salpetersäure*. Eine Mischung von verd.  $\text{HNO}_3$  u. einem W. entziehenden Mittel, z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wird kontinuierlich durch eine Reihe von Konz.-Kammern oder -Retorten geleitet, die so zueinander angeordnet sind, daß die Säuremischung dauernd in derselben Richtung von einer Rk.-Kammer zur andern fließt. Im Gegenstrom hierzu streichen  $\text{HNO}_3$ -Dämpfe durch das System, die durch Erhitzen der Rk.-Kammern vermittels einer Heizquelle an einer jeden derselben erzeugt werden. Es wird ganz gleichmäßig hochkonz. reine  $\text{HNO}_3$  erhalten. Dazu einige Abb. (A. P. 1 818 711 vom 24/2. 1928, ausg. 11/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Comp. Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies (Établissements Kuhlmann)**, Frankreich, *Materialien für Apparaturen zur Herstellung angreifender Stoffe, insbesondere Phosphorsäure*. Als Baumaterial wird Kohle benutzt. Als Ausgangsmaterial kommt jedes an C genügend reiche Prod. in Frage, z. B. Koks, künstlicher oder natürlicher Graphit. Die App. werden aus passend geschnittenen Kohlesteinen zusammengebaut, mit einer Paste aus Elektrodenkohle verkittet u. dann gebrannt. (F. P. 684 485 vom 31/1. 1929, ausg. 26/6. 1930.) HORN.

**Fritz Ullmann und Joseph Breslauer**, Genf, und **Egil Lie**, Chevres, *Herstellung von Alkaliphosphaten aus Ferrophosphor*. Ferrophosphor wird in Ggw. eines C-haltigen Red.-Mittels mit Alkalisulfat in Mengen von 1 Teil Ferrophosphor auf 2 Teile Alkalisulfat u. 0,06 Teilen des Red.-Mittels bis zum Sintern oder Schmelzen erhitzt. Die M. wird alsdann in W. gegossen u. das Alkaliphosphat isoliert. (A. P. 1 817 858 vom 20/7. 1929, ausg. 4/8. 1931. D. Prior. 24/7. 1928.) DREWS.

**Soc. Continentale Parker**, Clichy, *Herstellung von primärem Ferrophosphat*. Man löst Fe in einer wss.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , filtriert die Lsg. u. kristallisiert. (Hierzu vgl. Ung. P.



97 981; C. 1930. II. 980.) (Schwz. P. 145 438 vom 12/10. 1926, ausg. 16/5. 1931. A. Prior. 25/1. 1926.) DREWS.

**Leopold Jungfer**, Bochum, *Herstellung schwer löslicher basischer Metallverbindungen auf elektrolytischem Wege*, dad. gek., daß dem Elektrolyten organ. Katalysatoren, z. B. Äthylenglykol, zugesetzt werden, die mit dem anod. gel. Metall im Elektrolyten l. Zwischenverb. bilden können, die ihrerseits unter dem Einfluß des Fällungsions unter Rückbildg. der organ. Zusatzstoffe zerfallen u. die angestrebte schwer l. bas. Metallverb. ergeben. — Es werden die Herst. von Bleiweiß u. von Ca(OH)<sub>2</sub> beschrieben. (D. R. P. 531 673 Kl. 12n vom 30/8. 1927, ausg. 13/8. 1931.) DREWS.

**R. B. Goldschmidt**, Brüssel, *Herstellung von Metallchloriden*. Man läßt Cl auf Mineralien, fein verteilte Metallverb. o. dgl., welche in einer geeigneten Fl. suspendiert sind, einwirken. Die gebildeten Chloride werden fortlaufend aus der Fl. entfernt. (Belg. P. 353 967 vom 4/9. 1928, ausg. 14/3. 1929.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Kobaltcarbonyl*. Co wird bei Temp. von ca. 150° u. bei einem Druck von 200 at mit O-freiem CO behandelt. Sowohl während der Herst. des metall. Co als auch der Herst. des Carbonyls muß die Anwesenheit von oxydierenden Stoffen peinlichst vermieden werden. (Hierzu vgl. E. P. 298 714; C. 1929. I. 784.) (Belg. P. 354 027 vom 7/9. 1928, ausg. 14/3. 1929. D. Prior. 1/10. 1927.) DREWS.

**Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, vorm. Roessler**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Eugen Ryschkewitsch**, Frankfurt a. M.), *Herstellung von hochdispersum Zirkonoxyd*, dad. gek., daß Ausgangsmaterialien, wie z. B. Zr-Hydrat, Zr-Oxychlorid o. dgl., in Ggw. von Feuchtigkeit mit flüchtigen Fluoriden, z. B. NH<sub>4</sub>F, in der Wärme behandelt, u. alsdann nach Entfernung der Fl. einem Glühprozeß bei Temp. von vorzugsweise mehr als 500° unterworfen werden. — 3 weitere Ansprüche. (Hierzu vgl. E. P. 327 142; C. 1930. II. 440.) (D. R. P. 531 578 Kl. 12m vom 19/1. 1928, ausg. 13/8. 1931.) DREWS.

**Westinghouse Lamp Co.**, Pennsylvania, übert. von: **Frank H. Driggs**, Bloomfield, *Herstellung von Metallhydriden, insbesondere von Uranhydrid*. Gepulvertes metall. U wird in einer Atmosphäre von H<sub>2</sub> auf Temp. von 200—225° erhitzt. Der Druck des H<sub>2</sub> während der Erhitzung soll den Dissoziationsdruck des Hydrids übersteigen. (A. P. 1 816 830 vom 25/11. 1929, ausg. 4/8. 1931.) DREWS.

**P. E. Fredriksson** und **A. R. Blomberg**, Mellosa und Stockholm, *Radioaktive Substanzen*. Die das Ra enthaltende Substanz wird mit einer Th enthaltenden Substanz gemischt. (Belg. P. 356 160 vom 23/11. 1928, ausg. 31/5. 1929. Schwed. Prior. 30/11. 1927.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Espig** und **Wolfgang Teubner**, Bitterfeld), *Oberflächenbehandlung von synthetischen Edelsteinen der Korund- und Spinellklasse*, dad. gek., daß die Edelsteine kurze Zeit mit geschm. Borax behandelt werden. — Es werden ohne Schleifen u. Polieren spiegelglatte Oberflächen erzielt. (D. R. P. 508 460 Kl. 80b vom 12/2. 1929, ausg. 3/9. 1931.) KÜHLING.

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

**R. R. Robinson**, *Der Umgang mit Luft*. Erörterung der Strömungen, ihrer Messung u. der Luftanwendung im keram. Betriebe. (Journ. Amer. ceram. Soc. 14. 658—68. Sept. 1931. Zelenople, Pa.) SALMANG.

**L. Chalmers**, *Das Aufbringen von Luster in der keramischen Industrie*. Kurze Besprechung der Lüstertechnik auf chem. Grundlage. (Brit. ind. Finishing 2. 137—38. Aug. 1931.) SALMANG.

**W. C. Lindemann**, *Beizraumkontrolle für Porzellanemailwerke*. Die verbrauchte Menge Beizlsgg. wird täglich neu zugesetzt. (Journ. Amer. ceram. Soc. 14. 631—33. Sept. 1931. Milwaukee, Wis., A. J. LINDEMANN & HOVERSON Co.) SALMANG.

**Jacques Lebesgue**, *Untersuchung eines durch Gold gefärbten Glases und von durch Kathodenzerstäubung erhaltenen Goldniederschlägen*. Absorption u. Brechungsindex des Glases für verschiedene Wellenlängen werden gemessen. Die durch Kathodenzerstäubung hergestellten Au-Ndd. werden ultramkr. untersucht, der Polarisationszustand des reflektierten u. gestreuten Lichtes wird festgestellt. Qualitative Beschreibung der Erscheinungen. (Recherches et Inventions 12. 263—68. Sept. 1931.) SKALIKS.

**Alexander Nadel**, *Einiges über Braunstein als Entfärbungs- und Färbungsmittel*.

Vf. bestätigt die Mitteilungen von SPRINGER (C. 1931. II. 2041). (Glashütte 61. 668. 14/9. 1931. Paris, Glashütten-Etablissements.) SALMANG.

**I. I. Kitaigorodski und N. W. Ssolomin**, *Wirkung von Natriumsilicat als Beschleuniger der Glasschmelze*. Inhaltlich ident. mit der C. 1931. II. 892 referierten Arbeit. (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ.: Chimitscheskij Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoj Chimii] 4. 215—18. 1931. Moskau, Experimental Inst. f. Glasforsch.) KLEVER.

**E. Dietel**, *Splittersicheres Glas*. (Vgl. C. 1931. II. 1334.) Beschreibung der Fabrikation u. von Erzeugnissen. (Metallbörse 21. 1371—72. 22/7. 1931.) SALMANG.

**A. J. Monack**, *Der Elastizitätsmodul als Anzeichen der Gleichmäßigkeit von Elektroporzellan*. Eine große Zahl von Proben ist notwendig, um einen brauchbaren Durchschnittswert zu ergeben. Hier war ein Fehler von 1,5% zu berücksichtigen. Die Best. des Elastizitätsmoduls ist zur Feststellung der Gleichmäßigkeit sehr geeignet. Sein Wert betrug in 2 Massen  $7,3 \cdot 10^5$  kg/qcm bzw.  $7,7 \cdot 10^5$  kg/qcm. (Journ. Amer. ceram. Soc. 14. 608—16. Sept. 1931. Urbana, Univ. of Ill., Dep. of Ceram. Eng.) SALMANG.

**Richard L. Cawood**, *Moderne Methoden in der Erzeugung von Porzellanmahlkugeln und Mühlenfutter*. Beschreibung der Fabrikation mit Abbildungen. (Ind. engin. Chem. 23. 865—67. Aug. 1931. East Liverpool, Ohio, Patterson Foundry & Machine Co.) SALMANG.

**M. Bichowsky und J. Gingold**, *Über die physikalischen Eigenschaften keramischer Massen aus Speckstein und Ton*. 3 Serien von Gemischen aus Ton u. Speckstein wurden untersucht. Die Massen mit Kaolin zeigten die größte, die mit Ton die kleinste Standfestigkeit. Ersterer verlieh den Massen größere, letzterer geringere Porosität. Die Schlagbiegefestigkeit wurde mit steigendem Tongeh. geringer. Der Ausdehnungskoeff. zeigt bei jeder Reihe ein Minimum, das bei verschiedenen Gehh. an Speckstein liegt. Er sinkt mit steigender Brenntemp. u. längerer Brenndauer. Er zeigt den Cristobaliteffekt bei 220°. Das Minimum liegt bei den langsam gebrannten Massen bei 30% Speckstein. (Sprechsaal 64. 679—82. 10/9. 1931. Berlin-Pankow, Steatit-Magnesia A.-G.) SALMANG.

**H. Ritter**, *Zur Untersuchung einer Kalksteinprobe*. Wiedergabe einer Analyse. (Sprechsaal 64. 683—84. 10/9. 1931. Ilmenau, Lab. d. Thüring. Staatsamts.) SALM.

**W. A. Kessler**, *Die Frostbeständigkeit von Gestein*. Die Frostbeständigkeit von Kalkstein wurde in Beziehung zu seinen anderen Eig. gesetzt. Von 33 Kalksteinen hatten 20 keine Vergleichsmöglichkeiten. Bei 13 Steinen bestanden diese Möglichkeiten. Die Best. der Festigkeit im Anlieferungszustande u. der W.-Aufnahmefähigkeit geben bessere Ergebnisse als die Best. der Sättigungskoeffizienten oder der Festigkeitsminderung durch W.-Aufnahme. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen Gruppe B. 37—44. 1930.) SALMANG.

**O. Gerngross**, *Holz, organische Kunststoffe und das „neue Bauen“*. (Ztschr. angew. Chem. 44. 774—77. 19/9. 1931. Charlottenburg.) SALMANG.

**A. Hummel**, *Leichtbaustoffe im Skelettbau*. Vf. berichtet über die modernen Leichtbaustoffe u. die damit gemachten Erfahrungen, besonders über deren Volumänderungen. (Ztschr. angew. Chem. 44. 768—71. 19/9. 1931. Berlin, Lab. d. Vereins dtsh. Portlandzementfabrikanten.) SALMANG.

**F. Schneider-Arnoldi**, *Leichtbeton in der Praxis*. (Zement 20. 840—42. 858—60. 10/9. 1931.) SALMANG.

**Richard Grün**, *Nahtlose Flächenüberzüge*. Bericht über den Außenputz u. dessen Widerstandsfähigkeit gegen Atmosphärien, Innenputz u. Fußbodenbeläge. (Ztschr. angew. Chem. 44. 771—74. 19/9. 1931. Düsseldorf, Forsch.-Inst. d. Hüttenzementind.) SALMANG.

**Theodor Temme**, *Entwicklungstendenzen im modernen Asphaltstraßenbau*. Vf. bespricht die Grundprinzipien der Fabrikation dünnviscoser Asphaltarten u. beschreibt an Hand der entsprechenden Patentliteratur einige der bekannteren Ausführungsformen u. Bausysteme. (Petroleum 27. Nr. 29. Suppl. 3—6. 15/7. 1931.) CONSOLATI.

**P. Niggli**, *Mitwirkung des Mineralogen und Petrographen bei der Beurteilung der natürlichen und künstlichen Bausteine und Straßenbaumaterialien*. Der Mineraloge mußte die Probenahme leiten u. die Unters. des Rohstoffs vor u. nach dem Gebrauch durchführen, wozu kleinste Stoffmengen genügen, um weitgehende Aufschlüsse zu geben. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen Gruppe B. 1—9. 1930. Zürich, Techn. Hochschule.) SALMANG.

**D. E. Sharp** und **J. Bailey**, *Einige für den Glasfachmann wertvolle physikalische Prüfungen*. Die auf ihre Zus. zu prüfenden Glassorten werden mit Stangen aus genau bekannten Gläsern verglichen. Der Unterschied im Ausdehnungskoeff. wird durch Zusammenschmelzen der beiden Glasarten u. Ausziehen der zusammengeschmolzenen Stelle zu einem Faden ermittelt. Bei gleichen Ausdehnungskoeff. hängt der Faden gerade herunter, bei verschiedenen ist er gekrümmt. Die Verarbeitbarkeit wird durch Ausübung eines leichten Druckes auf einen wie oben beschriebenen zusammengeschmolzenen Doppelstab geprüft. Bei gleicher Verarbeitbarkeit werden beide Glasarten gleich stark verformt, bei ungleicher tritt das weichere Glas stärker aus. Die D. wird durch Schwimmen in schweren Fl., z. B. Bromoform, bzw. durch eine MOHRsche Waage geprüft. Die Erweichung läßt sich durch die Messung der Verlängerung eines Glasfadens bestimmen, welcher senkrecht in einem elektr. Öfen hängt, der Brechungsindex mit Hilfe von Fl. von bekanntem Brechungsindex. (Glass Ind. 12. 179—83. Sept. 1931. Hamburg, N. J.) SALMANG.

**Heinrich Luftschitz**, *Das Problem der Kochprobe*. Vf. hält das W. bei der Koch- u. Darrprobe nicht für reaktiv, sondern nur die Hitze, welche beschleunigte Schwindung hervorruft. Diese tritt plötzlich auf. (Zement 20. 585—88. 18/6. 1931. Dresden, Techn. Hochsch.) SALMANG.

**Stuart M. Phelps**, *Das Ausmessen von Ziegeln und die Bestimmung des Werfens*. (Journ. Amer. ceram. Soc. 14. 697—99. Sept. 1931. Pittsburgh, Pa. Mellon Inst.) SALM.

**A. Burchartz**, *Die Prüfung von Straßen- und Gleisbettungsstoffen auf Verhalten gegenüber statischen und dynamischen Beanspruchungen*. Vf. beschreibt: Druckverss. an Würfeln, an Schotter, auf Abnutzbarkeit durch Schleifvers., auf Kantfestigkeit, Schlagfestigkeit, Widerstand gegen Schlag mit der Stopfhacke, Abnutzung durch Sandstrahl. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen Gruppe B. 25—31. 1930.) SALMANG.

**P. C. A. Zimmerman**, *Enschedt, Herstellung von Zementziegeln*. Die für Schmelzen bestimmten Tiegel werden unter sehr hohem Druck gepreßt, worauf man sie in einem Wasserbad 30 Min. erhärten läßt. Darauf bringt man sie in einen Ofen, in welchem sie 3 Tage bei einer Temp. von 50° bleiben. (Belg. P. 355 042 vom 19/10. 1928, ausg. 20/4. 1929.) DREWS.

**U. St. Gypsum Co.**, übert. von: **George D. King**, Chicago, und **Fred J. Gough**, Fort Dodge, V. St. A., *Gipsmischung*. Fein gepulverter, gegluhter Gips wird mit körnigem Gips gemischt, der nur oberflächlich durch Glühen entwässert ist u. die Mischung mit W. zum Brei verrührt. Die Geschwindigkeit des Abbindens des gepulverten gebrannten Gipses wird nicht, wie durch ungebrannten Gips, vergrößert, u. es wird gegenüber der ausschließlichen Verwendung gegluhten Gipses Brennstoff erspart. (A. P. 1 813 452 vom 23/9. 1927, ausg. 7/7. 1931.) KÜHLING.

**J. de Hert**, *Fluitberg te Schooten, Künstlicher Granitstein*. Der Stein besteht innen aus einer Mischung von Zement u. Sand u. außen aus einem Gemenge von Zement u. Marmorstücken. (Belg. P. 355 500 vom 5/11. 1928, ausg. 31/5. 1929.) DRE.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

**P. Vageler**, *Sebbach el Kom oder Kufri als Düngemittel in der ägyptischen Landwirtschaft*. Sebbach el Kom oder Kufri ist der Schutt, der sich aus den Resten verfallener Städte gebildet hat. Best. der mechan. u. chem. Zus. In erster Linie bedingt der Geh. an  $\text{KNO}_3$  u. citronensäurelöslichem  $\text{P}_2\text{O}_5$  die Düngewirkg. des Kufri. (Ernährung d. Pflanze 27. 365—71. 1/9. 1931.) W. SCHULTZE.

**A. Demolon**, *Die Absorptionskraft des Bodens*. Die Art der Austauschfähigkeit von Permutit, Zeolith u. den Tonkolloiden des Bodens u. deren Bedeutung für die Nährstoffabsorption u. Nährstoffnachlieferung. Zusammenfassende Darst. (Journ. Agricult. prat. 95. [2. Ser. 56] 189—91. 5/9. 1931.) W. SCHULTZE.

**L. D. Bayer** und **G. D. Scarseth**, *Die Natur der Bodenazidität in Abhängigkeit vom  $\text{SiO}_2$ -Sesquioxydverhältnis*. Darst. der kolloidalen Bodensubstanz aus 27 verschiedenen Böden nach der Methode BRADFIELD. Best. des  $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses, der totalen Austauschkapazität u. des Dissoziationsgrades. Mit wachsendem  $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ -Verhältnis steigt auch die Austauschkapazität, ebenso der Dissoziationsgrad u. damit die Stärke der Bodensäure. (Soil Science 31. 159—73. März 1931. Alabama Agricult. Exper. Station.) W. SCHULTZE.

**L. D. Bayer**, *Die Natur der Pufferwirkung des Bodens*. Die Pufferwrkg. eines Bodens ist abhängig von dem Geh. an Tonkolloiden u. deren Beschaffenheit. Organ. Kolloide vermehren die Pufferkraft eines Bodens nur in geringem Maße u. nur in schwach sauren, neutralen u. alkal. Gebieten. (Journ. amer. Soc. Agronomy 23. 587—605. 28/8. 1931. Alabama Agricultural Experiment Station Auburn.) W. SCHULTZE.

**R. P. Bartholomew**, *Veränderungen in der Phosphorzugänglichkeit in bewässerten Reisböden*. Bei häufiger Bewässerung mit  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -haltigem W. ging die W.-Löslichkeit der anorgan. Bodenphosphate zurück. (Soil Science 31. 209—18. März 1931. Univ. of Arkansas.) W. SCHULTZE.

**J. L. Doughty**, *Phosphorstudie an Böden von Alberta*. Der Geh. an l.  $\text{P}_2\text{O}_5$  nimmt vom sauren zum neutralen Gebiete ab u. steigt im alkal. Gebiete wieder an. Kurvenmäßige Darst. an 4 verschiedenen Böden mit hohem  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Geh. (Scient. Agriculture 12. 43—51. Sept. 1931. Edmonton, Univ. of Alberta.) W. SCHULTZE.

**Hisaji Murata**, *Über die Veränderungen des Cyanamides im Boden*. Teil I. Vergleichende Untersuchung mit normalem Ackerboden und nassem Reisboden. Mit steigenden Kalkstickstoffgaben zu beiden Bodenarten nimmt die Bldg. von Dicyandiamid zu. Die Nitrifikation wird durch die Dicyandiamidbildung unterbrochen, während die Ammonifikation weitergeht, besonders gut u. schnell im Reisboden. Vergleichende Wachstumsverss. mit Ammonsulfat u. Dicyandiamid (0,25—1,0 g N auf 10 kg Boden) ergaben für Dicyandiamid auf feuchtem Reisboden höhere Ertragssteigerungen als mit Ammonsulfat. (Bull. agricult. chem. Soc. Japan 6. 25—31. 1930. Kagoshima, Japan.) W. SCHULTZE.

**M. Trénel**, *Die Rolle des Aluminiums im entkalkten Boden*. Aschenunterss. von gesunden u. kranken Kiefernwurzeln aus Nordwestdeutschland ergaben, daß in den Wurzeln der kranken, auf stark saurem Mineralboden zurückbleibenden Kiefern eine erhebliche Anreicherung von Aluminium (von 8,3 auf 41,6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) u. eine starke Verarmung an Kalk (von 22,5 auf 6,9% CaO) eingetreten ist. Verss. zur Klärung der Frage, wie das Aluminium auf entkalkten Böden in den wasserlöslichen Zustand überzugehen vermag. Darst. von reinem Permutit, wovon der zeitliche Verlauf der Entbasung durch  $\frac{1}{100}$ -n. HCl,  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AlCl}_3$  u. Elektrodialyse untersucht wird. Es wird angenommen, daß die hydratisierten Aluminiumsilicate, nachdem sie bis zur Hälfte entbast worden sind, in ein Gelgemisch aus den Hydraten der Tonerde u. der Kieselsäure zerfallen. Weitere Entbasung führt zu einem Restkörper, der im wesentlichen aus Kieselsäure besteht. (Ernährung d. Pflanze 27. 385—89. 15/9. 1931. Berlin, Landwirtschaftl. Hochschule.) W. SCHULTZE.

**A. W. Blair**, *Gehalt an Trockensubstanz und Feldgewicht von Getreide auf gekalkten und ungekalkten Böden*. Kalkgaben zu fruchtbaren, teils etwas sauren Sassafrasböden führten zu unbedeutenden Mehrerträgen, beschleunigten jedoch die Reife des Getreides erheblich. (Journ. agricult. Res. 42. 773—800. 1/6. 1931. New Jersey, Agricultural Experiment Station.) W. SCHULTZE.

**Geyer**, *Pflanztauglichkeit und stoffliche Zusammensetzung der Kartoffeln unter besonderer Berücksichtigung des Asche- und Kaligehaltes der Knollen*. Kartoffeln von schweren Böden haben einen geringen, solche von leichten Böden einen hohen Asche- u. Kaligeh. Die von WARTENBERG gemachte Beobachtung, daß Knollen aus erkrankten Beständen einen höheren Asche- u. Kaligeh. besitzen als solche aus gesunden Beständen, konnte nicht bestätigt werden. Ebenso konnten keine Gesetzmäßigkeiten zwischen Höhe des Asche- u. Kaligeh. u. der Pflanztauglichkeit festgestellt werden. Reichhaltiges Tabellenmaterial. (Ernährung d. Pflanze 27. 286—93. 1/7. 1931. Deutsche Kartoffel-Kultur-Station.) W. SCHULTZE.

**G. Bredemann und W. Schulze**, *Über den Einfluß der Ernährung auf die Zellgrößen der Kartoffelknolle*. Eine Gesetzmäßigkeit zwischen Zellgröße u. Stärkekorngröße besteht nicht. Durch Kalidüngung zu nicht kalibedürftigen Böden wurde in allen Verss. eine Zellvergrößerung bewirkt. Die durchschnittliche Stärkekorngröße zeigte bei Kalidüngung nur geringe Schwankungen, bei Stickstoffdüngung trat Verkleinerung ein. (Ernährung d. Pflanze 27. 293—95. 1/7. 1931. Hamburg, Univ.) W. SCHULTZE.

**B. B. Robinson und R. L. Cook**, *Der Einfluß der Bodensorten und Düngemittel auf die Ausbeute und Qualität der Flachsfaser*. Einfluß einer K, P, N, Ca- u. Mg-Düngung auf die Qualität der Flachsfaser, des Strohes u. des Samens von verschiedenen Böden. Reichliche Phosphordüngung ist wesentlich. (Journ. amer. Soc. Agronomy 23. 497 bis 510. Juli 1931. Michigan Agricultural Experiment Station.) W. SCHULTZE.

**D. H. Robinson**, *Unkrautbekämpfung mit chemischen Mitteln*. Besprechung aller bekannten Methoden, wobei streng zwischen rein chem. Mitteln, wie  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ , 3%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. solchen Stoffen unterschieden wird, die außer ihrer Eignung zur Unkrautbekämpfung noch Düngewirk. besitzen (Kalkstickstoff, Kainit, gepulvertes Ammoniumsulfat), so daß bei einem Mißerfolg in der Bekämpfung, die Düngewirk. dem Boden erhalten bleibt. Neuere Verss. mit Kalium-, Natrium- u. Magnesiumchlorat zeigten keine einheitlichen Wirkg. (Fertiliser 16. 465—67. 2/9. 1931.) W. SCHULTZE.

**R. Brightman**, *Die chemische Bekämpfung der Insektenplage*. Zusammenfassende Darst. über Bekämpfung ober- u. unterird. Pflanzenschädlinge durch Anwendung chem. u. biolog. Methoden. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 7. 289—92. Juli 1931.) W. SCHULTZE.

**Lyman C. Craig**, *Insekticide Wirkung von heterocyclischen Stickstoffverbindungen*. Die mit zahlreichen Pyrrolidinen (s. Original),  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Picolylamin,  $\alpha$ -Äthylpyrrolin u. N-Phenylpiperidin in Gasform ausgeführten Verss. zur Abtötung von Insekten (*Tribolium confusum*) führten zu der Erkenntnis, daß der Grad der Giftigkeit von der Größe der Basizität abhängt. Es ist auch möglich, daß die Dissoziationskonstante von großem Einfluß ist. (Iowa State College Journ. Science 5. 327—30. Juli 1931.) GRIMME.

**I. C. Dragan**, *Die Vorbehandlung der Bodenproben zur mechanischen Analyse*. Eine Anzahl Böden werden auf ihre mechan. Zus. nach der Kochmethode, Reibmethode, Schüttelmethode von HISSING u. der Methode von ROBINSON untersucht u. verglichen. Best. von Humusgeh.  $\text{CaCO}_3$  u. der Tonfraktionen unter 0,002 mm, von 0,002—0,02 mm, 0,02—0,2 mm u. 0,2—2 mm. Vorbehandlung mit Chemikalien ( $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) führt zu weitgehender Dispergierung des Bodens, doch ist der Endeffekt nicht immer der gleiche, je nachdem, ob die Bodenteilchen über oder unter dem krit. Potential aufgeladen sind. (Landwirtschl. Jahrbch. 74. 27—46. 1931. Klausenberg, Rumänien, Landw. Hochschule.) W. SCHULTZE.

**E. M. Emmert**, *Eine Methode der Oxydation und Auflösung des Bodens zur Bestimmung von totalem und löslichem Mangan und Phosphor*. 1 g pulverisierter Boden wird durch Erhitzen mit 25 ccm 50%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 2 g  $\text{Na}_2\text{ClO}_3$  aufgeschlossen u. der Geh. an Gesamt- $\text{P}_2\text{O}_5$  u. Gesamt-Mn colorimetr. bestimmt. Bei der Best. der wurzel-löslichen  $\text{P}_2\text{O}_5$ - u. Mn-Mengen geht Vf. von der Vorstellung aus, daß nicht nur die in Lsg. befindlichen Nährstoffe, sondern auch die in feiner Suspension befindlichen Teilchen pflanzenzugänglich sind. Der Boden wird mit W. ausgeschüttelt, durch ein Filter von bestimmter Porengröße (Whatman Nr. 2) filtriert u. im Filtrat die  $\text{P}_2\text{O}_5$ - u. Mn-Best. nach obiger Angabe vorgenommen. (Soil Science 31. 175—82. März 1931. Kentucky Agricult. Exper. Station.) W. SCHULTZE.

**H. Neubauer**, *Bemerkungen zu der Abhandlung von Dr. M. Eschenhagen: „Studien über die Beweglichkeit der Phosphorsäure“*. Vf. weist auf die auffallend hohen Schwankungen der Neubauerwerte in der Arbeit von ESCHENHAGEN (vgl. C. 1931. II. 1908) hin. Dies kann nur durch Nichtbeachtung der Tatsache erklärt werden, daß in den Ernten der Blindbest. 89% der Phosphorsäure mit Schwankungen von 88—92% u. 96% des Kalis mit Schwankungen von 92—99% wiedergefunden werden müssen. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung. Abt. B. 10. 409—10. Sept. 1931. Dresden, Landwirtschaftl. Versuchsanstalt.) W. SCHULTZE.

**F. Borchers und E. May**, *Betrachtungen über die Prüfung und Normierung arsenhaltiger Pflanzenschutzmittel vom Standpunkte der Praxis aus*. Besprechung der derzeitigen Prüfungsmethoden nebst Vorschlägen zu ihrer Vereinheitlichung. (Ztschr. Pflanzenkrankh., Pflanzenschutz 41. 417—40. Sept. 1931.) GRIMME.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Düngemittel*. In 34—42° B $\acute{e}$ . starker verd.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wird ein Salz des  $\text{NH}_4$ , der Alkalimetalle oder des Mg gel., die Lsg. auf 80—90° erhitzt u. fein verteiltes Rohphosphat eingetragen. Nach erfolgter Rk. läßt man abkühlen, wobei die M. erstarrt. Die Erzeugnisse sind teils wasser-, teils citratlöslich. (F. P. 706 769 vom 1/12. 1930, ausg. 23/6. 1931. D. Prior. 6/1. 1930.) KÜHLING.

**Friedrich Häusser**, Dortmund, *Verbesserung von Kulturböden mit ungünstiger physikal. Struktur, besonders von schweren Ton-, Klei- oder Lehmböden, dad. gek.*, daß die Böden mit Koks in geeigneter Körnung versetzt werden. — Der Boden wird aufgelockert u. atmosphär. Einww. zugänglicher. (D. R. P. 509 524 Kl. 16 vom 23/11. 1927, ausg. 1/9. 1931.) KÜHLING.

**Papeteries Navarre**, Frankreich, *Schutzbeläge für Kulturböden*, dad. gek., daß sie auf einer Seite oder beiden Seiten mit einem Düngemittel überzogen sind. Zur Herst. eines solchen Belages bestreut man z. B. eine fortlaufende Papierbahn o. dgl. mit dem Düngemittel u. bringt dann von der Unterseite mittels einer geheizten Walze ein Imprägnierungsmittel auf, das die Bahn durchdringt u. undurchlässig macht, z. B. Harz mit einem Zusatz von Paraffin. Dadurch wird zugleich das oben aufliegende Düngemittel festgeklebt. (F. P. 700538 vom 2/6. 1930, ausg. 2/3. 1931.) SARRE.

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**J. Neill Greenwood**, *Neuere metallurgische Prozesse*. Die Fortschritte bei der Erzeugung von Gußeisen, Stahlguß, Leichtmetall-Legierungen, korrosionsbeständigen Legierungen u. verschleißfesten Legierungen werden zusammenfassend erörtert. (Commonwealth Engineer 18. 399—401. 1/6. 1931.) EDENS.

**V. Defays**, *Eine energetische Frage, auf die Metallurgie angewandt*. Über den Einfluß der Gasgeschwindigkeit bei Rkk. zwischen Gasen u. festen Substanzen u. über die Anwendung dieser Überlegungen auf den Hochofenprozeß u. insbesondere auf die Konstruktion des Hochofens. (Chim. et Ind. 25. Sonderrn. 3 bis. 504—10. März 1931.) EDENS.

**Armand Peters**, *Untersuchungen über den Einfluß gewisser physikalischer und chemischer Faktoren auf den Hochofengang*. Davon ausgehend, daß durch die Steigerung des Anteils der indirekten Red. im Hochofen eine Kokersparnis zu ermöglichen ist, geht Vf. nach einer zusammenfassenden Besprechung der Theorien von BAUER, GLAESNER, ferner SCHENCK sowie OBERHOFFER über die Rkk. zwischen den Gasen u. den Eisenoxiden im Hochofen auf die Bedingungen ein, die eine Steigerung der indirekten Red. begünstigen. Es werden erörtert: der Einfluß der Erzzerkleinerung, der Temp., des Gasdruckes u. der Gasverteilung im Hochofen. Vf. glaubt, daß für Minettehochofen eine Erzzerkleinerung nicht von Vorteil ist. Weiterhin wird die Verbrennung des Kokses vor dem Formen besprochen u. es wird festgestellt, daß ein wenig reaktionsfähiger u. feinstückiger Koks wirtschaftliche Vorteile bzgl. des Koksverbrauches bedingt. Schließlich wird noch darauf hingewiesen, daß es zweckmäßiger ist, die Koksgicht abzuwiegen als volumetr. zu messen. (Chim. et Ind. 25. 1327—38. Juni 1931.) EDENS.

**M. Dubjago**, *Versuch einer Hochofenschmelze mit Torfkoks auf dem Kossogorski-Werk*. Torfkoks läßt sich nach den Ergebnissen einer größeren Vers.-Periode in Koks- hochofen sehr gut verwerten. Bei einem Koksverbrauch von 1241 Tonnen wurden 146,5 Tonnen Gußeisen hoher Qualität mit höherem Si- u. geringerem S-Geh. hergestellt. (Metallurg [russ.: Metallurg] 6. 10—19. 1931.) SCHÖNFELD.

**Max Paschke und Eberhard Jung**, *Die Erzeugung von Roheisen bei einem hohen Tonerdegehalt des Möllers*. Nach einer Besprechung bisheriger Vers., Hochofen mit hoch tonerdehaltiger Schlacke zu führen, wird über Schmelzvers. berichtet, die eine Schlacke mit etwa 7% SiO<sub>2</sub>, 40% CaO u. 45% (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>) liefern, die gemahlen unmittelbar als Schmelzzement verwendet werden kann, während das entfallende Roheisen ungefähr die Zus.: 5% C, 0,3% Si, 0,5% Mn, 0,13% P, 0,02% S u. etwa 0,02% Al u. eine außerordentlich günstige Graphitausldg. aufweist. Die Erklärung hierfür liegt wahrscheinlich darin, daß der CO-Druck in der Schmelze so weit herabgesetzt wird, daß eine Gasausscheidung — trotz üblichen Gaseh. — während der Erstarrung verhindert wird. Erforderliche Möllerszus. sowie Betriebsdaten bzgl. Eisen- u. Schlacken- temp., Schlackenmenge, Windtemp., Gichtgaszus., Koksverbrauch usw. werden mit- geteilt, ferner wird die weitgehende Entschwefelung besprochen. Schließlich wird auch eine Wärmebilanz des Hochofenbetriebes aufgestellt; es zeigt sich, daß die Red.- Arbeit des Ofens sehr gering ist. (Arch. Eisenhüttenwesens 5. 1—8. Juli 1931. Claus- thal.) EDENS.

**Heinrich Hanemann**, *Über die Graphitbildung im Gußeisen*. An einer Grauguß- legierung mit 4,15% C neben 0,09% Si wird der Verlauf der Erstarrung durch Ab- schreckvers. oberhalb, während u. dicht unterhalb des Haltepunktes gefügemäßig verfolgt. Es zeigt sich, daß der Graphit im Gußeisen bereits bei der Erstarrung sich bildet. Durch Unterss. über die Zerfallszeiten des Zementits in dem fraglichen Temp.- Gebiet des Haltepunktes ergibt sich, daß eine Umwandlung des Zementits in Graphit während des Haltepunktes ausgeschlossen ist u. daß vielmehr der Graphit nicht auf dem Umwege über den Zementit, sondern direkt aus der Schmelze gebildet wird.

(Stahl u. Eisen 51. 966—67. 30/7. 1931. Berlin-Charlottenburg, Mitt. Metallograph. Metallkundl. Inst., Techn. Hochsch.) EDENS.

**Peter Bardenheuer** und **Werner Blottenberg**, *Einfluß der Schmelzbehandlung auf den Gasgehalt und die Schwindung von weißem und grauem Gußeisen*. Nach einer Besprechung des Schrifttums u. einer Beschreibung der Art der Probenahme u. der angewendeten Methode zur Best. des Gasgeh. der untersuchten Gußeisensorten, ferner nach Beschreibung eines neuen Schwindungsmessers zur Aufnahme von Schwindungskurven u. zur Erfassung der Längenänderung während des Erstarrens wird über Verss. an einer Anzahl weißer u. grauer Roheisensorten berichtet. Es wird der Einfluß der Schmelzbehandlung des fl. Eisens auf dessen Gasgeh. u. auf den Verlauf der Schwindung, namentlich auf die anfängliche Ausdehnung, untersucht. Dabei wird festgestellt, daß bei *weißen* Eisensorten die Ausdehnung u. der Gasgeh. mit zunehmender Erhitzungstemp. u. Erhitzungsdauer zunehmen, wobei CO u. H<sub>2</sub> ungefähr in gleichem Maße beteiligt sind. Bei *grauen* Eisensorten steigen Gasgeh. u. Ausdehnung ebenfalls mit der Erhitzungstemp. Bei längerem Verweilen bei hohen Temp. werden aber Gasgeh. u. Ausdehnung geringer, wobei CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> ebenfalls gleichmäßig beteiligt sind. — Ferner wird der Einfluß einer Vorwärmung der Form untersucht: die Werte für Gasgeh. u. Ausdehnung sind erheblich niedriger infolge des Freiwerdens der Gase während der sehr langsamen Erstarrung. — Wiederholtes Umschmelzen, schnell durchgeführt, verringert ebenfalls den Gasgeh. u. die Ausdehnung. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf 13. 149—59. 1931.) EDENS.

**Neil A. Moore**, *Die Wirkung einer übermäßigen Luftfeuchtigkeitsmenge im Wind für den Kupolofen*. Es wird festgestellt, daß das Vorhandensein einer übermäßigen Luftfeuchtigkeit im Wind beim Schmelzen im Kupolofen die Neigung des Gußeisens, weiß zu erstarren, erhöht, so daß harte Gußstücke, besonders bei dünnen Wandstärken, die Folge sind. Ferner wird festgestellt, daß durch übermäßig feuchten Wind der O<sub>2</sub>-Geh. des Gußeisens erhöht wird, wodurch der Zerfall des Zementits in Ferrit u. Graphit gehemmt wird, so daß die Gußstücke wiederum eine außerordentlich große Härte aufweisen. Es wird eine Methode beschrieben, wie die Windfeuchtigkeit kontrolliert werden kann. (Foundry Trade Journ. 44. 375—77. 28/5. 1931.) EDENS.

**R. Mitsche**, *Über wandstärkenempfindliches Gußeisen*. Zur qualitativen Erforschung der Wandstärkenempfindlichkeit (die Eig. einer Gußeisenlegierung, eine mehr oder weniger starke Verschiedenheit in der Gefügeausbildg. u. damit in den Festigkeitseigg. zu ergeben) wird eine Methode mitgeteilt, die darin besteht, ein kleines Probestück abzugießen, dessen Ausmaße so gewählt sind, daß sich die Abkühlungsgeschwindigkeiten in den einzelnen Teilen der Probe einigermaßen, aber nicht allzu stark unterscheiden (abgestufte Probeform). An Hand von Gefügebildern wird an einem Gußeisen ein Beispiel der Methode zur Unters. der Wandstärkeempfindlichkeit gegeben. (Gießerei 18. 537—39. 3/7. 1931. Mitt. Eisenhüttenmänn. Inst., Montan. Hochsch. Leoben.) EDENS.

**E. Piwowarsky** und **E. Söhnchen**, *Über den Einfluß der Elemente Silicium, Phosphor, Aluminium, Nickel und Chrom auf die Quasiisotropie und die Wandstärkenempfindlichkeit von Gußeisen*. Nach einer Besprechung des Begriffes der Quasiisotropie bei Gußeisen, die in erster Linie von der Größe u. Zahl der Graphitblättchen abhängt, wird an verschiedenen Gußeisenschmelzen mit einem ungefähren C-Geh. von 2,6% der Einfluß eines Zusatzes von Si, P, Al, Ni u. Cr auf den Carbidgeh. u. die Brinellhärte bei verschiedenen Wandstärken untersucht zwecks Erfassens des Einflusses dieser Elemente auf die Wandstärkenempfindlichkeit. Es ergibt sich, daß Si u. P die Quasiisotropie u. Wandstärkenempfindlichkeit stark verschlechtern; Al wirkt im gleichen Sinn, jedoch in wesentlich geringerem Maße; Cr hat keinen Einfluß u. Ni wirkt außerordentlich günstig auf die Quasiisotropie u. die Wandstärkenempfindlichkeit ein. (Gießerei 18. 533—37. 3/7. 1931. Mitt. Gießerei-Inst., Techn. Hochsch. Aachen.) EDENS.

**A. L. Norbury** und **E. Morgan**, *Der Einfluß von Kohlenstoff und Silicium auf das Wachsen und Zundern von grauem Gußeisen*. (Engineering 131. 839—42. 26/6. 1931. — C. 1931. II. 1048.) EDENS.

**E. K. Smith** und **H. C. Aufderhaar**, *Der Einfluß eines Wismutzusatzes zum Gußeisen*. Nach einer kurzen Besprechung der Literatur über den Zusatz von Bi zum Eisen wird über Verss. berichtet, die den Einfluß eines Bi-Zusatzes zum Gußeisen in der Pfanne oder beim Schmelzen im Tiegel u. im Elektroofen untersuchen. Es wird festgestellt, daß Bi als Desoxydationsmittel wirkt, ferner den Fl.-Grad des

Gußeisens erhöht u. außerdem die Festigkeit u. Brinellhärte wesentlich herabsetzt, also das Gußeisen sehr weich macht. (Iron Age 128. 96—100. 9/7. 1931. Birmingham.) EDENS.

—, *Erzeugung von Spezialgußeisen in Drehöfen.* Das zur Erzeugung von hochwertigem Gußeisen heutzutage vielfach verwendete Drehofenverf. nach BRACKELSBURG wird beschrieben, ferner werden einige Daten bzgl. der mechan. Eigg. u. der Gefügeausbildg. des erzeugten Materials mitgeteilt. (Foundry 59. Nr. 13. 49—52. 1/7. 1931.) EDENS.

—, *Erzeugung von Edelguß.* Kurze Beschreibung einer Drehofenanlage mit Kohlenstaubfeuerung zur Erzeugung von hochwertigem Gußeisen u. Besprechung der Vorteile des nach diesem Verf. hergestellten Gußeisens. (Metallurgia [Brit. Journ. Metals] 3. 231—32. April 1931.) EDENS.

L. M. Sherwin und T. F. Kiley, *Mitteilungen über die Methoden zur Erzeugung von hochwertigem Grauguß in Betrieben, die Gußstücke für Werkzeug- und Arbeitsmaschinen herstellen.* Schmelzbedingungen sowie erforderliche Gattierung zur Erzeugung eines hochwertigen Gußeisens mit 2,75—3,00% C im Kupolofen werden kurz erörtert. Die erzielbaren Zuss. u. mechan. Eigg. bei unlegiertem Gußeisen sowie bei Gußeisen mit Mo- u. Ni-Zusätzen werden mitgeteilt. Ni insbesondere erhöht die Bearbeitbarkeit des Gußeisens u. vermeidet das Auftreten harter, weißerstarter Kanten u. Ecken am Gußstück. Cr dagegen wird als Zusatz zu Gußeisensorten verwendet, die hohen Tempp. oder übermäßiger Abnutzung ausgesetzt sind. Ferner vermindert Cr das Wachsen des Gußeisens. (Foundry 59. Nr. 13. 45—48. Nr. 14. 47—49. Foundry Trade Journ. 45. 102—04. 13/8. 1931.) EDENS.

F. Rubensdörffer und H. Müller, *Die Eigenschaften von Temperguß und seine Verwendung im Automobilbau.* Vff. besprechen zusammenfassend die Herst. von Weißguß u. Schwarzguß sowie die mechan. Eigg. derselben u. die Verwendung im Automobilbau. (Automobiltechn. Ztschr. 34. 385—87. 408—10. 20/6. 1931.) EDENS.

Kiyoshi Nagasawa, *Die Faserstruktur des Stahles und ihre mechanischen Eigenschaften.* Im 1. Teil der Arbeit wird an Hand von Gefügeaufnahmen bei einem Stahl mit 0,46% C die Entstehung u. Ausbildung der Faserstruktur erörtert, wobei gefunden wird, daß dieselbe eine deformierte Dendritenstruktur ist, in der sich Seigerungen von Verunreinigungen, insbesondere von P, befinden. Die Faserstruktur läßt sich durch Glühen unter 1300° nicht völlig entfernen. Im 2. Teil der Arbeit werden an demselben Stahl u. an einem Ni-Cr-Stahl (0,32% C; 3,35% Ni; 0,73% Cr) Zerreißeigenschaften, Kerbzähigkeit, Dauerschlagfestigkeit u. Biegefestigkeit parallel u. senkrecht zur Faserrichtung bestimmt, wobei festgestellt wird, daß die mechan. Eigg. in der Faserrichtung besser sind als quer dazu, ferner, daß sich dieser Unterschied auch nicht durch ein Glühen bei 1300° beheben läßt. Im 3. Teil der Arbeit werden dann die Beziehungen zwischen der Entstehung von Härterissen u. der Faserstruktur besprochen. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 20. 299—312. Mai 1931.) EDENS.

Sinkiti Sekito, *Über die Röntgenuntersuchung des beim Anlassen abgeschreckter Stähle sich bildenden Zementits.* Es wird eine Methode beschrieben, mittels Röntgenunterss. den Fe<sub>3</sub>C-Geh. von Stählen quantitativ zu ermitteln. Die Verss. sind an geglühten Stählen mit C-Gehh. von 0,20—1,38% durchgeführt. Ferner wird an 3 Stählen mit 0,8%; 1,0% u. 1,2% C die beim Anlassen der abgeschreckten Stähle auf Tempp. bis 600° entstehende Fe<sub>3</sub>C-Menge ermittelt. An Hand der Unters.-Ergebnisse wird festgestellt, daß der Martensit sich bei 200° zu zersetzen beginnt, daß ferner die Zers. bei 300° vollkommen ist; der entstandene Zementit liegt in kolloidaler Form vor u. beginnt bei höheren Anlaßtempp. sich zusammenzuballen. Die Spektrallinien des Fe<sub>3</sub>C beginnen bei 300° zu erscheinen u. erreichen ihre höchste Intensität bei 600°. Durch ein sehr langes Anlassen läßt sich die höchste Intensität bereits bei Anlaßtempp. von 350—400° erzielen. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 20. 313—22. Mai 1931.) ED.

Seikichi Sato, *Über einige Diagramme, die mit einem selbstregistrierenden Dilatometer während des Abschreckens aufgenommen worden sind, und über den Mechanismus der Bildung von Troostiflecken in Kohlenstoffstählen.* (Vgl. C. 1931. II. 1049.) Nach Beschreibung einer neuen selbstregistrierenden Apparatur zur Aufnahme von Ausdehnungs-Temp.-Kurven beim Abschrecken, wird über Verss. berichtet, die hiermit an einem Stahl mit 0,9% C durchgeführt werden. Dabei wird der Einfluß der Temp. des Abschreckmittels untersucht; ferner der Einfluß einer Umkleidung der abzuschreckenden Proben mit einer dünnen Schicht einer tonigen Masse, wodurch eine gleichmäßige Durchhärtung erzielt wird; endlich wird der Einfluß der Abschreck-



temp. untersucht, wobei an Hand von Gefügebildern festgestellt wird, daß die Troostitmenge mit steigender Abschrecktemp. abnimmt. Anschließend hieran wird die Art der Troostitbildg. erörtert, wobei Vf. glaubt, daß zunächst an einzelnen Stellen des Austenits Martensit entsteht, der dann sofort zu Ferrit u. Zementit zerfällt u. gleichzeitig rekrySTALLISiert, so daß die ursprüngliche Martensitstruktur verschwindet u. Troostitflecken entstehen. Die Theorie der direkten Entstehung von Troostit aus Austenit ohne das Zwischenstadium der Martensitbildg. wird abgelehnt. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 20. 260—67. Mai 1931.) EDENS.

**Adolf Seuthe**, *Über die Entkohlung von Kohlenstoffstählen in Salzbädern*. Nach einer Besprechung bisheriger Arbeiten über die Entkohlung von Stählen wird über Verss. an einem Stahl mit 0,84% C berichtet, um den Einfluß der Erhitzungstemp. von 800 bis 1100°, der Erhitzungsdauer von 1/2 bis 3 Stdn. u. folgender Salzbäder: NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> u. Gemische dieser Salze auf die Entkohlung u. Erosion zu untersuchen. Ferner wird noch der Einfluß geringer Zusätze von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FeO u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu den Salzbädern untersucht. Es wird festgestellt, daß die Reihenfolge der Salze nach steigender Entkohlungsfähigkeit folgende ist: NaCl-BaCl<sub>2</sub>, NaCl-KCl, NaCl, CaCl<sub>2</sub>-BaCl<sub>2</sub>, NaCl-CaCl<sub>2</sub>. Nach steigender Erosionswrgk. geordnet ist die Reihenfolge der Salze: CaCl<sub>2</sub>-BaCl<sub>2</sub>, NaCl-BaCl<sub>2</sub>, NaCl-CaCl<sub>2</sub>, NaCl-KCl, NaCl. Die größte Entkohlung tritt bei den Salzen mit der geringsten Aggressivität ein. — Die Entkohlung wird zur Hauptsache durch den in der Salzschnmelze gel. Luftsauerstoff verursacht, während FeO u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur sehr wenig entkohlend wirken. Bei Ggw. von Sulfaten wird O<sub>2</sub> unter Zers. dieser Verbb. frei. Der O<sub>2</sub>-Geh. der Luft u. der Oxyde zers. die Salzbadechloride; die dabei entstehenden Oxyde können entkohlend wirken, jedoch läßt sich die Größe der Entkohlung nicht erfassen. (Mitt. Forsch.-Inst., Vereinigte Stahlwerke A.-G., Dortmund 2. 61—76. 1931.) EDENS.

**Claude Decroly**, *Erster Beitrag zum Studium der Diffusion von Kohlenoxyd durch Stahl bei Temperaturen zwischen 800 und 1000°*. Es wird eine Apparatur beschrieben, mit deren Hilfe es möglich ist, die Diffusion von Gasen durch Stahl zu erfassen. Die Verss. sind mit CO bei Vers.-Temp. zwischen 800 u. 1000° an Stahlproben (nicht-rostende Stähle verschiedener Art) mit einer Wandstärke von 5 mm durchgeführt u. ergeben, daß unter den angewandten Bedingungen fast keine Diffusion stattfindet. (Chim. et Ind. 25. Sondernr. 3 bis. 484—89. März 1931.) EDENS.

**B. Getzov**, *Studium des Stickstoffs im Stahl*. Nach Besprechung des schädlichen Einflusses von N<sub>2</sub> auf die mechan. Eigg. des Stahles werden die verschiedenen Methoden der N<sub>2</sub>-Best. im Stahl einer Betrachtung unterzogen u. es wird eine neue Best.-Methode beschrieben. Die Bestst. sind durchgeführt an Stählen, die nach dem THOMAS-Verf., dem SIEMENS-MARTIN-Verf. u. im elektr. Ofen hergestellt worden sind. Ferner wird der Einfluß des N<sub>2</sub>-Geh., der zwischen 0,007 u. 0,026 schwankte, auf die Elastizitätsgrenze, die Dehnung u. elektr. Leitfähigkeit untersucht. Mit steigendem N<sub>2</sub>-Geh. werden die elektr. Leitfähigkeit u. die Dehnung herabgesetzt. (Chim. et Ind. 25. Sondernr. 3 bis. 458—63. März 1931.) EDENS.

**O. Wer** und **A. Smirnow**, *Literatur über die Nitrierung von Eisen und Stahl*. (Metallurg [russ.: Metallurg] 6. 113—20. 1931.) SCHÖNFELD.

**Léon Guillet**, *Die Fortschritte beim Prozeß des Nitrierens von Stählen*. Kurze zusammenfassende Betrachtungen über die heutzutage hauptsächlich verwendeten Nitrierungsstähle, über die Öfen u. über die Prüfmethode (Vickershärte, Rockwellhärte); ferner über den Schutz einzelner Teile, die weich bleiben bzw. nicht nitriert werden sollen; endlich über die Verwendung nitrierter Stähle. (Rev. Métallurgie 28. 265—67. Mai 1931.) EDENS.

**H. Reininger**, *Die Oberflächenverhärtung und -Härtung von Eisenwaren*. Nach einer Besprechung der wichtigsten metallkundlichen Grundlagen der Einsatzhärtung wird kurz auf die erforderlichen Voraussetzungen für die Erzeugung härterer Oberflächen bei Stahlgußwerkstücken eingegangen. Für den Einsatzprozeß eignen sich C-Stähle mit C-Gehh. bis etwa 0,4%, maximal bis 0,5% C, ferner legierte Stähle mit Gehh. bis 1,5% Cr u. 5,0% Ni. Vorbereitung u. Verlauf des Einsatzprozesses werden beschrieben, wobei als Einsatzmittel eine Mischung aus Kalkstickstoff, Holzkohlen-grus u. Kochsalz hauptsächlich Verwendung findet bei Arbeitstemp. zwischen 800 u. 900°. Schließlich wird noch auf die Nachbehandlung der eingesetzten Teile (Rückfeinen des Kernes u. Härten der Einsatzschicht) kurz eingegangen. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. 29. 261—66. 285—89. 1/7. 1931. Leipzig.) EDENS.

**O. Dony-Hénault**, *Die Entwicklungsmöglichkeiten in der Thermometallurgie des Zinks*. Folgende Gebiete der Metallurgie des Zn, auf denen heutzutage noch erhebliche Fortschritte erzielt werden können, werden besprochen: Verbesserung der Red.-Bedingungen u. Wahl geeigneter Red.-Mittel, Beschleunigung der Red.-Prozesse u. somit der Erzeugung, Neuerungen bzgl. Niederschlagen der Zn-Dämpfe u. bzgl. Beheizung der Öfen. (Chim. et Ind. 25. Sondernr. 3 bis. 130—40. März 1931.) EDENS.

**E. L. Bruce**, *Die Outokumpu-Kupfergrube, Finnland, und ihre Entdeckung*. (Canadian Mining metallurg. Bull. 1931. No. 230. 751—74. Juni.) EDENS.

—, *Aluminium und seine Legierungen*. Deckt sich inhaltlich mit der C. 1931. II. 492 ref. Arbeit. (Electrician 106. 782—83. 29/5. 1931.) HARTNER.

**C. S. Parsons**, *Die Metallurgie des Goldes*. Nach einer kurzen Übersicht über die älteren Methoden zur Goldgewinnung, wird auf die neuzeitliche Entw., insbesondere hinsichtlich der Erzaufbereitung u. Erzwäsche, ferner bzgl. des neu eingeführten Flotationsverf. eingegangen. Schließlich wird auch noch kurz die Verarbeitung armer Erze erörtert. (Canadian Mining Journ. 52. 621—24. Juli 1931. Ottawa, Dep. Mines.) EDENS.

**C. S. Sivil**, *Fabrikation der Platinmetalle*. Zusammenfassende Darst. der Methoden zum Schmelzen u. zur Bearbeitung von Pt. Für Rh, Ir, Os u. Ru werden kürzere Angaben gemacht. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. 1931. 246—61. Newark, BAKER & Co.) TRÖMEL.

**Chu-Phay Yap**, *Eine thermodynamische Studie über die Gleichgewichte in den Systemen Antimon-Wismut und Antimon-Blei*. Das System Sb-Bi ist interessant durch die anomale Form der Soliduskurve, die über einen weiten Konzentrationsbereich horizontal verläuft. Therm. Analyse bestätigt dieses Diagramm, ohne daß mkr. Anzeichen für das Auftreten zweier Phasen gefunden werden könnten, die für eine befriedigende Deutung nötig wären. Um die Natur der inneren Gleichgewichte zu bestimmen, werden die thermodynam. Gesetze der idealen Lsgg. angewendet. Die Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß Bi in Form von Bi<sub>2</sub> u. Bi<sub>3</sub> auftritt, so daß zwei feste Lsgg.:  $\alpha$  (Sb<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>) u.  $\beta$  (Sb<sub>2</sub>-Bi<sub>3</sub>), bestehen u. der horizontale Verlauf durch eine peritekt. Rk. gedeutet werden kann. Die beiden Phasen sind durch chem. Rkk. nicht zu unterscheiden. Röntgenograph. Strukturbestst. würden die Möglichkeiten geben, geringe Unterschiede aufzudecken. Die Bldg. von dreiatomigen Molekülen bei Wismut ist auch sonst naheliegend, so daß die Erklärung der Anomalie an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Die Schmelzwärmen von Bi u. Sb werden zu 14,2 bzw. 20 cal pro g berechnet.

Im System Antimon-Blei führt die Betrachtung der Löslichkeitsgrenze für Antimon in Blei zu der Annahme, daß bei etwa 150° eine Umwandlung eintritt. Unterhalb dieser Temp. ist Antimon gel. als Sb, oberhalb dagegen als Sb<sub>2</sub>. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. 1931. 185—229. New York.) TRÖMEL.

**Robert F. Mehl** und **Charles S. Barrett**, *Studien über die Widmanstättenischen Strukturen*. I. *Einführung*. Das Aluminium-Silbersystem und das Kupfer-Siliciumsystem. Die bisherigen Anschauungen über die Entstehung derartiger Strukturen werden krit. untersucht. In speziellen Unterss. wird gezeigt, daß im System Al—Ag diese Struktur dadurch hervorgerufen wird, daß die  $\gamma$ -Phase in Form von Platten sich aus der  $\delta$ -Phase beim Abkühlen ausscheidet. Diese Platten liegen parallel zu den (111)-Ebenen des kub. flächenzentrierten Gitters der  $\delta$ -Phase. Die  $\gamma$ -Phase ist so orientiert, daß ihre Basisebene (001) parallel zu der (111)-Ebene der  $\delta$ -Phase liegt u. daß analoge Richtungen bei diesen beiden Ebenen ebenfalls parallel sind. Diese Best. wird mit Hilfe von mikroskop. Gefügeunterss. u. von Röntgenaufnahmen durchgeführt. — Im System Cu—Si scheidet sich die  $\gamma$ -Phase aus der festen Lsg. ebenfalls in Form von Platten ab, die aber nicht parallel zur dichtest besetzten Ebene der  $\alpha$ -Phase (111) liegen. Die gesetzmäßige Orientierung ist zu erkennen, konnte aber nicht näher bestimmt werden. Ebenfalls läßt sich keine Beziehung zwischen der Spaltbarkeit u. der Orientierung der Ausscheidung erkennen. Aus den bisher genau bekannten Fällen derartiger orientierter Ausscheidungen muß geschlossen werden, daß das Gitter des Ausgangsmischkrystalls nicht allein bestimmend ist, da beim Ausscheiden aus flächenzentrierten  $\alpha$ -Phasen verschiedene Orientierungen auftreten können, wie die Systeme Cu—Si, Al—Ag u. Fe—Ni zeigen. Der Mechanismus der Bldg. der WIDMANSTÄTTENSCHEN Struktur wird dagegen bestimmt durch die Beziehungen zwischen dem Gitter des primären Mischkrystalls u. der abgeschiedenen Phase. Es wird angenommen, daß die Ausscheidung der neuen Phase so vor sich geht, daß der Aufbau des Gitters

mit einem Minimum von Atomverschiebungen erfolgt. Jedes kristallograph. Kennzeichen des ausgeschiedenen Gitters, Ebene oder Richtung, bildet sich direkt aus einem nahezu ident. des ursprünglichen Mischkristalls. Besonders erörtert wird, ob es berechtigt ist, die martensit. Struktur im Fe—C-System ohne weiteres zu den beschriebenen zu zählen. Vff. nehmen an, daß der Mechanismus in diesem Falle komplizierter ist. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. 1931. 78—122. Cambridge, Mass., U. S. Naval Res. Lab.)

TRÖMEL.

**Robert F. Mehl und O. T. Marzke**, *Studien über die Widmanstättenchen Strukturen. II. Die  $\beta$ -Kupfer—Zink-Legierungen und die  $\beta$ -Kupfer—Aluminium-Legierungen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Ausscheidungen sind nicht immer nur Platten, sondern es können auch Nadeln u. kompliziertere Formen auftreten. Die Ausscheidungen in den Cu—Zn- u. den Cu—Al-Legierungen bilden beide Nadeln, die nahezu parallel [111] orientiert sind. Die wahre Richtung dürfte aber eher [556] sein. Die  $\gamma$ -Ausscheidung im Cu—Zn-System besitzt dagegen unregelmäßige Form, die aber bei geeigneter Wärmebehandlung in bemerkenswert gute Polyeder übergeht. Die beschriebenen Strukturen sind kristallograph. schwer zu analysieren, aber es können doch Rückschlüsse auf den zugrundeliegenden Mechanismus gezogen werden. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den in der 1. Mitt. entwickelten Anschauungen. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. 1931. 123 bis 161.)

TRÖMEL.

**Cyril Stanley Smith**, *Wärmeleitfähigkeit von Kupferlegierungen. II. Kupfer-Zinnlegierungen. III. Kupfer-Phosphorlegierungen.* (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. 1931. 176—84. Waterbury, Conn., American Brass Co. — C. 1930. II. 2952.)

TRÖMEL.

**Alan Morris**, *Plastizität von Kupfer-Zinklegierungen bei erhöhter Temperatur.* Legierungen mit Cu-Gehalten von 62—100%<sub>0</sub> werden unter dem Fallhammer bei 600 bis 850° auf ihre Stauchbarkeit untersucht. Es wird erörtert, wieweit aus dieser Probe Schlüsse auf das Verh. beim Warmverformen gezogen werden können.  $\alpha$ -Messing, das gegläht worden war, um ein großes Korn zu entwickeln, scheint größere Neigung zum Brechen zu haben als nicht behandeltes. Um die Werte verschiedener Unterrs. zu vergleichen, bei denen Proben mit verschiedener Größe benutzt wurden, u. bei denen der Hammer verschiedenes Gewicht hatte, wird eine mathemat. Behandlung durchgeführt. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. 1931. 336—52. Bridgeport, Conn., Bridgeport Brass Co.)

TRÖMEL.

**W. C. Ellis und Earle E. Schumacher**, *Wirkung der Kombination von Kaltreckung und Wärmebehandlung auf die Eigenschaften einiger Kupferlegierungen mit Alterungshärtung.* Cu-Legierungen mit Ni u. Si, mit Ni, Si u. Cd u. mit Co u. Si werden untersucht, um Kombinationen zu finden mit höherer Festigkeit u. besserer Leitfähigkeit, als sie allein durch Wärmebehandlung bei der Ausscheidungshärtung zu erreichen sind. Ziehen zu Drähten nach dem Glühen vergrößert die Festigkeit, ohne den Widerstand der Legierungen mit Ni u. Si oder Co u. Si merklich zu erhöhen. Die Cu—Ni—Legierung mit 4% Ni + Si hat eine maximale Härte von 140 000—150 000 lb. per sq. in. zusammen mit einer Leitfähigkeit von 30—33% gegenüber ausgeglühtem Cu. Die Co—Si-Legierung mit 1% Co + Si hat eine Härte von 85,000 lb. per sq. in. u. eine Leitfähigkeit von nahezu 50%<sub>0</sub> von der des ausgeglühten Cu. Zusatz von Cd zur Cu—Ni—Si-Legierung bringt keine Verbesserung der Festigkeit. Die End-eigg. hängen ab von der Wahl der Alterungsbedingungen. 500° erweist sich als günstiger als 300°. Zusammenfassend ergibt sich, daß die Kaltreckung die Ausscheidung des Ni u. Si aus dem abgeschreckten Mischkristall beeinflusst u. dadurch die zu erreichenden Festigkeiten. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. 1931. 373—82. New York, Bell Telephone Lab.)

TRÖMEL.

**John R. Freeman**, *Warmpressen von Messing und Kupferlegierungen.* (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. 1931. 329—35. Waterbury, Conn., American Brass Co. — C. 1931. II. 2051.)

TRÖMEL.

**R. R. Clarke**, *Die Grundlagen der Messingschmelzereipraxis.* (Vgl. C. 1931. I. 1672. 1930. I. 1039.) Besprechung des Einflusses eines Ni-Geh. auf die Eigg. von Cu-Legierungen. (Metal Ind. [New York] 29. 302. Juli 1931.)

HARTNER.

**Thomas E. Stanton**, *Reibungsversuche an Materialien für Tragbleche.* Nach Beschreibung einer neuartigen Maschine zur Messung der Reibung zwischen zwei Blechen unter Belastung, wird über Verss. berichtet, die an 11 verschiedenen Bronzesorten zwischen einer sehr harten Phosphorbronze u. einer sehr weichen Bronze mit 25% Pb

durchgeführt worden sind. Es zeigt sich, daß die weichen Pb-haltigen Bronzen sich besser eignen für Tragbleche, die unter Belastung gegeneinander bewegt werden, als harte Bronzen, ferner daß bearbeitete Flächen geringere Reibung aufweisen als polierte. Die Frage des Einflusses des verwendeten Schmiermittels zwischen den belasteten Blechen wird ebenfalls untersucht. (Engin. News-Record 106. 1058—60. 25/6. 1931. Sacramento, California.) EDENS.

**Arne F. Westgren**, *Röntgenographische Bestimmungen der Gleichgewichtsdiagramme von Legierungen*. Die röntgenograph. Unterss. sind in vielen Fällen geeignet, die Gleichgewichte von Metallschmelzen zu bestimmen, in denen die älteren Methoden, therm. Analyse u. mikroskop. Gefügeunters., nicht zur genauen Kenntnis führten. Die benutzte Kamera, die das Fokussierungsprinzip von SEEMANN u. BOHLIN benutzt, wird beschrieben. Die Bedeutung der Röntgenunters. für die Feststellung der Art u. Zahl der auftretenden Phasen zeigen zahlreiche Beispiele. Ebenso wird die Methode zur Best. der Homogenitätsgebiete der auftretenden Phasen aus den Änderungen des Gitterparameters beschrieben. Bei der Frage der Zus. der intermetall. Verb. u. bei den Strukturanalogien zwischen den in verschiedenen Legierungen auftretenden Phasen wird auf die Bedeutung der konstanten Valenzelektronenverhältnisse hingewiesen. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. 1931. 13—38. Stockholm, Inst. f. anorg. Chemie d. Univ.) TRÖMEL.

**G. Sachs**, *Unterdrückte Konstitutionsänderungen in Legierungen*. Besprechung der Methoden u. Ergebnisse der röntgenograph. Unterss. über den Mechanismus des Übergangs der durch Abschrecken erhaltenen instabilen Zustände im System Cu-Au u. bei der Stahlhärtung in die stabilen. Für die Kinetik dieser Umwandlungen wird ein Ansatz entwickelt. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. 1931. 39—50. Frankfurt a. M., Metallgesellschaft A.-G.) TRÖMEL.

**Erich Siebel**, *Festigkeitseigenschaften und zulässige Spannungen*. Zunächst wird besprochen, welche Festigkeitseigg. bei ruhender Belastung, bei Beanspruchungen bei hohen Temp. oder bei wechselnder Belastung den Berechnungen von Konstruktionsteilen zugrunde gelegt werden müssen. Ferner wird zusammenfassend betrachtet, inwieweit die Eigg. für die einzelnen Werkstoffe erforscht sind. Die Schwierigkeiten, die bei der Aufstellung allgemein gültiger Tafeln über die zuverlässigen Spannungen auftreten, werden erörtert. (Stahl u. Eisen 51. 785—88. 25/6. 1931. Düsseldorf, Ber. Nr. 176. Werkstoffausschuß V. d. E.) EDENS.

**Franz Wever**, *Textur der Metalle nach Kaltverformung*. Nur vollständige u. voraussetzungslose Interpretation der Röntgenaten kann als Grundlage dienen für die Ableitung der Beziehungen zwischen der Orientierung der Kristallite in einem kaltverformten Metall u. dem Mechanismus der inneren Gleitung des Metalls. Eine Methode zur Beschreibung der Textur plast. verformter Metalle mit Hilfe von Polfiguren, wie sie in der Kristallographie zur Darst. der Symmetrie benutzt werden, wird beschrieben. Diese Polfiguren stehen zu den Röntgenbildern in einfachen Beziehungen, so daß es auf graph. Wege möglich ist, daraus die Polfiguren abzuleiten. Die Ausbildg. der Textur beim Ziehen u. Walzen, bei zylindr. u. parallepip.-ebener Verformung wird auf diesem Wege dargestellt für den besonderen Fall kub. Metalle mit flächen- u. körperzentrierten Gittern. Die bekannten Gesetzmäßigkeiten der bildsamen Formänderung kub.-flächenzentrierter Einkristalle werden benützt, um die Vorgänge bei der Verformung eines Kristalliten im Gefüge zu erläutern. Besondere Bedeutung wird dabei dem Mechanismus der plast. Kristallverbiegung beigemessen. Eine schemat. Verfolgung der Lagenänderung beliebig orientierter Kristallite führt zu den experimentell festgestellten Kristalliteinstellungen der Verformungstextur als stabilen oder labilen Lagen, für die eine weitere Gitterverdringung nicht mehr eintritt. Die Textur von Al nach parallepip.-ebener Verformung wird als Überlagerung von Teilen der Textur bei axialsymmetr. Dehnung u. Stauchung mit den Achsen in der Fluß- bzw. Stauchrichtung des ebenen Verformungsvorganges beschrieben. Abweichungen der experimentell ermittelten Kristallitlagerung von der theoret. erwarteten beim Aluminium werden aus den Verformungs- u. Verfestigungsvorgängen des Einkristalls erklärt. Die Betrachtungen werden auf körperzentrierte kub. Gitter ausgedehnt unter der Voraussetzung, daß die (011)-Ebene die Gleitebene u. [111] die Gleitrichtung ist. Da die parallepip.-ebene Verformung in naher Beziehung zum Walzvorgang steht, wie es sich in der Ähnlichkeit der Texturen ausdrückt, ist damit eine einheitliche Darst. der wesentlichsten Deformationstexturen gegeben. Die Grundlagen dafür liegen in dem bekannten Verformungsmechanismus der Einkristalle. (Trans.

Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. 1931. 51—77. Düsseldorf, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung.) TRÖMEL.

**L. E. Benson**, *Schwefelabdrücke*. Die Herst. eines Schwefelabdruckes sowie die verschiedensten Anwendungsmöglichkeiten des Schwefelabdruckes zur Unters. der S-Seigerungen, insbesondere in Schmiedestücken, werden zusammenfassend besprochen. (Electrician 106. 4—5. 2/1. 1931.) EDENS.

**M. Baeyertz**, *Anwendung von Röntgenstrahlen bei der Herstellung von Telephonapparaten*. Allgemeine Beschreibung. Besprechung einiger spezieller Fälle, besonders bei Anwendung der Materialdurchleuchtung. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. 1931. 162—75. Chicago, Western Electric Co.) TRÖMEL.

**Stefan Leeb**, *Die chemischen und metallurgischen Grundlagen der Metallschmelzmethoden und deren praktische Auswertung in der Gußtechnik*. Zusammenfassender Vortrag über die beim Metallschmelzen auftretende Oxydation des Metalls u. über die Verhinderung derselben durch Verwendung von „Abdeckmitteln“ sowie von Desoxydationsmitteln. (Zentral. Europ. Gießerei-Ztg. 4. No. 5. 1—8. Mai 1931. Wien.) ED.

**Charles Pack**, *Einfluß des Gießverfahrens auf die physikalischen Eigenschaften von Spritzguß*. (Vgl. C. 1931. II. 1625.) Während bisher die Verbesserung des Spritzgusses hauptsächlich durch Veränderung der benutzten Legierung zu erreichen versucht wurde, muß der mechan. Ausgestaltung des Verf. besonderes Gewicht beigelegt werden. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. 1931. 230—45. New York.) TRÖMEL.

**E. V. Crane**, *Metallbearbeitung in Ziehpressen*. Übersicht über die verschiedenen Operationen. Beschreibung der Druckverhältnisse u. des Materialflusses. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers. Inst. Metals Div. 1931. 284—316. New York, Bliss Co.) TRÖMEL.

—, *Der Einfluß des Kaltziehens auf die Eigenschaften von nachtlosen Rohren*. (Iron Age 128. 102—04. 9/7. 1931.) EDENS.

**F. W. Hanna**, *Elektrisch geschweißte Stahlrohrleitungen*. Vf. bespricht die beim Legen langer Rohrleitungen auftretenden Schwierigkeiten beim Schweißen der Längsnähte u. der Rohrenden. Die angewandten u. geeigneten Schweißverff. für die einzelnen Fälle werden erörtert. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 23. 785—92. Juni 1931.) EDENS.

**G. van Dyke**, *Das Schweißen von Allegheny Metal und anderen „18—8“-Legierungen*. Beim Schweißen von nichtrostenden Stählen der 18-8-Basis, die sehr wenig C enthalten, ist es sehr wichtig, für eine völlig neutrale Flamme zu sorgen, ferner ist auf eine geeignete Zus. des Schweißdrahtes zu achten. Außerdem sind beim Schweißen folgende Eiggg. der erwähnten Legierungen zu berücksichtigen: sie oxydieren beim Erhitzen über 260°, u. diese Oxydschicht muß völlig entfernt werden nach dem Schweißen; ferner neigen sie zu Carbidausscheidung, was durch eine nachträgliche Gleichung behoben werden kann. (Iron Age 128. 114—15. 9/7. 1931. Chicago, J. T. RYERSON & SON, Inc.) EDENS.

**Livio Cambi und Virginio Toja**, *Die italienische Cadmiumproduktion. Das Verfahren und die Anlage von Monteponi*. Beschreibung der ersten italien. Cadmiumerz-anlage. (Giorn. Chim. ind. appl. 13. 281—86. Juni 1931.) R. K. MÜLLER.

**W. S. Johnston**, *Was ist Korrosion? Allgemeine Betrachtungen*. (Power 74. 87—89. 21/7. 1931. Boston, Mass.) EDENS.

**W. S. Patterson**, *Die Korrosion von Zink im Freien und die Wirkungen von Regen und Verunreinigungen der Atmosphäre*. An reinen Zn-Platten, sowie an Platten aus Zn-Legierungen, die im Freien den Witterungseinflüssen ausgesetzt waren, wird festgestellt, daß die Überzüge, die innerhalb einer Stadtatmosphäre auf dem Zn entstehen, keinen vollkommenen Schutz bilden, jedoch den Fortschritt der Korrosion erheblich hemmen. Im Winter ist eine große Parallelität zwischen der Regenmenge u. der Korrosion des Zn festzustellen; im Sommer dagegen gilt diese Parallelität nicht in demselben Maß, was auf eine geringere Verunreinigung der Atmosphäre im Sommer zurückgeführt wird. Die Korrosion im Freien ist ähnlich der Korrosion in Säuren, wobei in analoger Weise die Bldg. bas. Salze die Korrosionswrkg. vermindert. Das Maß der Korrosion ist sehr abhängig von der Art der Korrosionsprodd. u. von der Löslichkeit dieser Prodd. im Regen. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. Transact. 120—23. 3/4. 1931.) EDENS.

**M. P. Andrae**, *Korrosionserscheinungen im Schiffbau*. Erfahrungen der Werft BLOHM & VOSS. (Korrosion u. Metallschutz 7. 125—34. Juni 1931.) NIKLAS.

**Leo Brearley und W. S. Macartney**, *Die Korrosion von Lokomotivkesseln*. Aus Verss. an Lokomotivkesseln kommen Vff. zu der Ansicht, daß die Ursachen der Korrosion solcher Kessel folgende sind: 1. die Löslichkeit von Eisen u. Stahl in W., 2. die Ggw. von O<sub>2</sub> im Speisewasser, während die bisher angenommenen Ursachen, wie salzhaltiges Speisewasser oder Berührung mit anderen Metallen, wohl die Korrosion fördern, aber nicht einleiten können. Zur Entfernung des schädlichen O<sub>2</sub> aus dem Speisewasser wird die Verwendung von Tannin empfohlen, wobei auf die anzuwendenden Vorsichtsmaßregeln näher eingegangen wird. (Commonwealth Engineer 18. 395—98. 1/6. 1931. Victorian Railways.) EDENS.

**R. F. James und Glenn Coley**, *Verminderung der Zerstörung von Heizwicklungen bei Cyanidöfen*. (Vgl. C. 1931. II. 1340.) Cr-Ni-Heizdrähte werden durch Cyanide oder deren Verbb. angegriffen u. zwar um so stärker, je höher die Temp., wobei 900° als die maximale Grenze für wirtschaftliches Arbeiten anzusehen ist. An der Luft dagegen werden dieselben Cr-Ni-Heizdrähte auch bei Temp. bis 1100° kaum angegriffen. Eine Theorie zur Erklärung dieser Erscheinung wird mitgeteilt. Ferner wird eine neue Anordnung der Heizwicklungen für Cyanidbäder beschrieben. (Electrical World 97. 1057—58. 6/6. 1931. Res. Dep., Detroit Edison Co.) EDENS.

**Link-Belt Co.**, Chicago, übert. von: **Carl F. Lauenstein**, Indianapolis, V. St. A., *Behandeln von Eisen*. (A. P. 1760 241 vom 15/10. 1928, ausg. 27/5. 1930. — C. 1931. I. 3167 [F. P. 680 922].) KÜHLING

**New Jersey Zinc Co.**, New York, übert. von: **Frank G. Breyer**, Palmerton, V. St. A., *Zinkgewinnung*. Von außen beheizte senkrechte oder wagerechte Öfen werden mit porigen Mischungen von zinkhaltigem Gut u. kohlenstoffhaltigem Reduktionsmittel gefüllt, welche die Öfen in stetigem Strom durchwandern. Die Austrittsöffnungen der (reduzierten) Beschiekung, deren Wandergeschwindigkeit u. Teilchengröße sind so eingerichtet, daß genau bemessene Luftmengen in die Öfen treten. An den oberen Enden der Öfen sind verschließbare Füllöffnungen für die Rohstoffmischungen u. seitliche Austrittsöffnungen für das entstandene Gas u. das destillierende Zn angeordnet. Letztere führen zu Kondensatoren, welche mit aus vielen Kohleröhren bestehenden Gasableitungsvorr. verbunden sind. (A. P. 1811 910 vom 1/4. 1927, ausg. 30/6. 1931.) KÜHLING.

**American Cyanamid Co.**, New York, übert. von: **Francis A. J. Fitzgerald**, Niagara Falls, und **James Kelleher**, Chippaway, V. St. A., *Verdichten von Zinkdämpfen*. Die zu verdichtenden, gegebenenfalls mit CO gemischten Zinkdämpfe werden von oben her in nach unten verengte, gekühlte Kammern mit glatten Wänden geleitet, auf deren Decken schonsteinartige Rohre mit verschließbaren Luftlöchern angeordnet sind. (A. P. 1 810 557 vom 25/3. 1929, ausg. 16/6. 1931.) KÜHLING.

**Oliver United Filters Inc.**, übert. von: **Lionel H. Duschak**, San-Francisco, *Verwendung von Amalgamen*. Verluste an Amalgamen bei chem. u. metallurg. Verff. nach  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaHg}_x = \text{H}_2 + 2\text{NaOH} + 2x\text{Hg}$ , z. B. bei der Ag-Fällung  $\text{NaAg}(\text{CN})_2 + \text{NaHg}_x = 2\text{NaCN} + \text{AgHg}_x$  lassen sich bis auf 75% herabdrücken, wenn die Rk. unter Ausschaltung jeglicher Leiter, z. B. Metall, in Holz-, Glas- oder Porzellangefäßen ausgeführt wird. (A. P. 1 736 072 vom 22/6. 1925, ausg. 19/11. 1929.) HORN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Metallisches Wolfram*. Gegebenenfalls angereicherte, W. enthaltende Rohstoffe, besonders Wolframit werden, für sich oder mit Kohle gemischt, bei Temp. über Rotglut, z. B. 850—950° mit Mischungen eines Halogens, besonders Cl<sub>2</sub> u. großen Mengen H<sub>2</sub> behandelt. Die metall. Beimengungen, wie Fe u. Mn verflüchtigen sich als Chloride, die Gangart u. W bleiben in metall. Form zurück. (F. P. 708 595 vom 30/12. 1930, ausg. 25/7. 1931. D. Prior. 31/12. 1929.) KÜHLING.

**Ohio Instrument Mfg. Co.**, Cleveland, übert. von: **Charles L. Gebauer**, Shaker Heights, V. St. A., *Harte Werkzeuge u. dgl.* Feine Pulver von bei mehr als 2000° schm. Metallen, wie W, werden mit pulverförmiger unterhalb 2000° schm. Metallen, wie Cu, welche sich in dem höherschm. Metall nicht lösen oder sich nicht mit ihm legieren, gemischt, die Mischungen unter hohem Druck zusammengepreßt u. bei Temp. oberhalb des F. des niedriger schm. Metalles erhitzt. Die Massen werden dann durch Hämmer u. dgl. in die gewünschte Form gebracht. (A. P. 1 809 780 vom 4/2. 1929, ausg. 9/6. 1931.) KÜHLING.

**Heraeus-Vacuumschmelze Akt.-Ges. und Wilhelm Rohn, Hanau, Herstellung nahezu lunkerfreier Gußstücke aus Induktionsöfen** u. Vorr. dazu, 1. dad. gek., daß in Anwendung des an sich bekannten Erstarrenlassens der Schmelze im Tiegel selbst am Ort der Schmelzung die Schmelze langsam von unten her fortschreitend zum Erstarren gebracht wird. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß unterhalb der Primärwicklung des Induktionsofens eine Kühlvorr. angebracht ist u. daß die Primärspule mit Anzapfungen versehen ist, die das gruppenweise Ausschalten von Wickelungen von unten her ermöglichen. — Vorhandene Gase entweichen während des Erstarrens durch die noch fl. Anteile der Schmelze. (D. R. P. 532 520 Kl. 31 c vom 7/9. 1926, ausg. 29/8. 1931.) KÜHLING.

**Jegor J. Bronn, Berlin, Feuerfestes Futter, besonders für metallurgische Öfen.** (D. R. P. 524 173 Kl. 80b vom 16/7. 1926, ausg. 2/5. 1931. — C. 1929. II. 341 [E. P. 304 492].) KÜHLING.

**Hirsch, Kupfer- und Messingwerke Akt.-Ges., Messingwerk, Glühen von Metallbändern** durch induktive Erhitzung, dad. gek., daß die Oberfläche des Metallbandes mit einer elektr. nicht oder schlecht leitenden Schicht versehen wird. — Die Schicht verhindert den Stromdurchgang in unerwünschter Richtung u. vergrößert den Widerstand des Bandes. (D. R. P. 528 615 Kl. 40d vom 16/4. 1929, ausg. 31/8. 1931.) KÜH.

**Steel and Tubes Inc., V. St. A., Schweißverfahren.** Die zu verschweißenden Gegenstände (insbesondere Rohre) werden an den Schweißstellen zusammengepreßt u. diese mittels Hochfrequenzstrom auf Schweißtemp. erhitzt. (F. P. 707 005 vom 3/12. 1930, ausg. 2/7. 1931. A. Prior. 22/1. 1930.) GEISZLER.

**La Soudure Electrique Autogene Soc. Anon., Brüssel, Salzüberzug für Elektroden bei der elektrischen Schweißung.** Die den Überzug bildenden Krystalloide läßt man mit einem Gelatinierungsmittel koagulieren u. fixiert die Rk.-Prodd. durch Peptisation. Man behandelt z. B. Na-Silicat mit KF u. fügt dann H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> hinzu. (Belg. P. 354 761 vom 5/10. 1928, ausg. 31/5. 1929. F. Prior. 26/6. 1928.) DREWS.

**Ford Motor Co. Ltd., England, Verwertung metallhaltiger Abfallstoffe.** Abfallstoffe, vorzugsweise verbrauchte, aus hochschmelzenden Metallen, wie W oder Mo, u. einem leichter schm. Bindemittel, wie Cu oder Ag, bestehende Schweißelektroden, werden fein gepulvert, gesiebt u. bei hohen Temp., z. B. 1000°, mit H<sub>2</sub> behandelt. Die Erzeugnisse können, gegebenenfalls nach Zusatz neuer Metallmengen, wieder zu Elektroden verarbeitet werden. (F. P. 709 107 vom 9/1. 1931, ausg. 3/8. 1931. A. Prior. 4/2. 1930.) KÜHLING.

**Grasselli Chemical Co., Cleveland, übert. von: Harry P. Corson, Lakewood, V. St. A., Metallbeizen.** Den als Metallbeizmitteln verwendeten verd. Säuren werden Thiuramsulfide der allgemeinen Formel R<sub>2</sub>N—CS—(S)<sub>x</sub>—CS—NR<sub>2</sub> zugesetzt, in der R H-Atom oder Reste von KW-stoffen, x eine beliebige Zahl bedeutet. Der Zusatz verhindert oder verlangsamt den Angriff der Säure auf unoxydiertes Metall. (A. P. 1 809 621 vom 9/8. 1928, ausg. 9/6. 1931.) KÜHLING.

**United Chromium Inc., übert. von: Colin G. Fink, New York, und Charles H. Eldridge, Metuchen, V. St. A., Metallbeläge auf Stahl und Stahlegierungen.** Die zu überziehenden Metalle werden zunächst in beliebiger Weise mit einer Schicht von Pb, Ni, Co, Cr o. dgl. überzogen, dann, um Poren zu beseitigen, einer mechan. Behandlung unterworfen u. elektrolyt. mit einer zweiten Schicht desselben oder eines anderen Metalles bedeckt. Die Beläge sind rissefrei. (A. P. 1 813 842 vom 23/7. 1925, ausg. 7/7. 1931.) KÜHLING.

**Percy A. E. Armstrong, New York, Schutzüberzüge auf eisernen Gegenständen** Dünne Bleche des Überzugsmetalles, besonders von rostfreiem Stahl werden, zweckmäßig zu zweien u. durch Asbest getrennt, in der Mitte einer Form angeordnet, mit dem zu schützenden Fe umgossen, nach dem Erhärten des letzteren aus der Form genommen, die unbelegten Oberflächen des Fe aufeinander gelegt u. das Ganze h. mechan. bearbeitet, z. B. gewalzt. (A. P. 1 813 654 vom 30/3. 1929, ausg. 7/7. 1931.) KÜHLING.

**M. O. Gerschman, U. S. S. R., Verfahren zum Vernickeln von Aluminium und anderen Metallen.** Als Elektrolyt verwendet man mit Citronensäure angesäuerte Lsg., die aus Nickelammoniumsulfat in Mischung mit NH<sub>3</sub>-Lactat u. -Sulfat besteht. (Russ. P. 19 883 vom 31/12. 1929, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

**Asociacion de Productores de Yodo de Chile, Chile, Gold- und Silberlösungen.** Zwecks Vergoldens oder Versilberns von Porzellan u. anderen Gegenständen, elektrolyt. Vergoldung u. Versilberung o. dgl. werden Au u. Ag in Lsgg. von J in Halogeniden,

besonders Jodiden der Alkali- oder Erdalkalimetalle gel. Die Lsgg. können mittels blanc de Meudon o. dgl. gereinigt werden. (F. P. 708 991 vom 6/12. 1929, ausg. 1/8. 1931.) KÜHLING.

## IX. Organische Präparate.

**Walter Herzog**, *Cupren-Carben*. (Vgl. C. 1931. II. 2656.) Zusammenfassende Darst. über die Herst. des festen Kunststoffes Cupren oder Carben aus Acetylen gas u. über seine vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten. (Umschau 35. 675—76. 22/8. 1931.) KLEVER.

**K. Kürschner** und **M. Schramek**, *Neue Untersuchungen über die Darstellung von Vanillin aus Sulfitablaugen*. Vff. beschreiben eine Verbesserung ihres schon früher mitgeteilten Verf. (C. 1928. II. 2082) zur Gewinnung von Vanillin aus Sulfitablaugen. Neben kleinen Änderungen beim Neutralisieren u. bei der Alkalikochung selbst, gelang es besonders durch Einführung von Trichloräthylen als Extraktionsmittel, die Ausbeute an Vanillin bis auf 3,24 g pro l Ablauge zu steigern, was etwa einer 7 $\frac{1}{2}$ %ig. Ausbeute, auf Lignin berechnet (nach P. KLASON, Papierfabrikant 7 [1909]. 17), entspricht. — Durch quantitative Best. des Vanillins nach dem, den Bedingungen entsprechend etwas abgeänderten Verf. von HANUS (Wehbl. Papierfabr. 10. 585) werden die Vanillinverluste bei den einzelnen Operationen bestimmt. Vff. glauben hiernach, durch Wahl geeigneter Bedingungen die Ausbeute an Vanillin noch verdoppeln zu können. Einzelheiten siehe Original. (Technologie u. Chemie der Papier- u. Zellstofffabrikation 28. 65—71. Beilage zu Wehbl. Papierfabr. 62. 26/9. 1931. Brünn, Deutsche Techn. Hochsch.) KLAGES.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Oxydationsprodukten von schwefelhaltigen höheren Fettsäurederivaten* unter Verwendung von  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , CAROScher Säure oder Alkalihypochloriten als Oxydationsmittel. — 70 Teile einer Na-Seife mit 30% Geh. an Stearinsäurederiv., erhalten durch Behandlung von *Heptachlorstearinsäure* bei 70—80° mit  $\text{Na}_2\text{S}$ , werden in 100 Teilen h. W. gel. Dazu werden 140 Teile  $\text{NaOCl}$ -Lsg. mit 21 Teilen akt.  $\text{Cl}_2$  bei 80—100° gegeben. Beim Abkühlen scheidet sich das Na-Salz der neuen Verb. in Form eines gelben Öles ab. Die zwei Schichten werden getrennt. Durch Eindampfen u. Aussalzen der wss. Lsg. wird eine weitere Menge des Na-Salzes erhalten. Beim weiteren Oxydieren des Prod. mit  $\text{KMnO}_4$  wird die entsprechende Sulfonsäure erhalten. Die Prodd. sind in Form ihrer Alkalisalze in W. ll. viscoso Öle. Die disulfidähnlichen Prodd. haben eine gute Reinigungswrkg. Die Sulfonsäuren besitzen außerdem eine große Widerstandsfähigkeit gegen Säuren u. Kalk. Als weitere Ausgangsstoffe für die Oxydation dienen die nach dem E. P. 340 012; C. 1931. I. 1826 gewonnenen Prodd. (E. P. 353 736 vom 25/8. 1930, ausg. 25/8. 1931. Zus. zu E. P. 340 012; C. 1931. I. 1826.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Christian Steigerwald** und **Robert Zell**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Hydrolyse von Vinylestern* für sich oder im Gemisch mit ihren Polymeren in saurer Lsg., dad. gek., daß man bei der Hydrolyse *Hg*-Verbb. als Katalysatoren zugibt. — Das Verf. eignet sich zur Hydrolyse von *Vinylacetat*, *Vinylpropionat*, *Methylvinylacetat* in Ggw. anorgan. Säuren, wie  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder organ. Säuren, z. B. *Essigsäure* oder *Trichloressigsäure*, wobei als *Hg*-Verbb. das Acetat, Sulfat, Oxyd oder Chlorid verwendet werden können. Man kann das Verf. auch dazu benutzen, aus polymerisierten Vinylverbb. die monomeren Anteile zu entfernen. (D. R. P. 533 248 Kl. 12o vom 18/1. 1930, ausg. 10/9. 1931.) DERSIN.

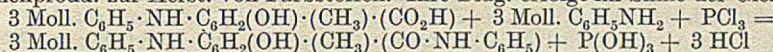
**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Gerhard Steimmig** und **Heinrich Ulrich**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Glykolestern*. Zu dem Ref. nach E. P. 265 233; C. 1928. II. 1382 ist folgendes nachzutragen: Als Katalysatoren sind Mineralsäuren, wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , saure Salze von Mineralsäuren, wie  $\text{NaHSO}_4$ , sowie Salze organ. Säuren mit starken Basen, die unter den Rk.-Bedingungen reaktionsfähige Komplexverbb. mit den zu veresternden Carbonsäuren bilden, geeignet. Je nach den Rk.-Bedingungen, den gewählten Katalysatoren, dem Verhältnis des Alkylenoxyds zu der Carbonsäure oder dem verwendeten Carbonsäureanhydrid werden Mono- oder Diester von Glykolen oder Mischungen von beiden erhalten. Z. B. werden 150 kg Propylenoxyd in eine auf 120° erhitzte Mischung von 500 kg Eg. u. 10 kg  $\text{NaHSO}_4$  eingeführt. Es werden 350 kg *Propylenglykoldiacetat* (Kp. 186°, D. 1,109) erhalten. (A. P. 1 817 425 vom 3/2. 1927, ausg. 4/8. 1931. D. Prior. 29/1. 1926.) R. HERBST.



**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Richard Michel** und **Hans Buschmann**, Krefeld), *Herstellung von chlorierten Phenolen*, die im arom. Kern durch 4 oder 5 Cl-Atome substituiert sind, durch Chlorieren von Phenolen oder von niedriger chlorierten Phenolen mit Hilfe von Cl-Überträgern, dad. gek., daß man gasförmiges Cl<sub>2</sub> in Ggw. inerter Lösungsm. unterhalb 50° auf die Phenole einwirken läßt. — Es werden so unter Vermeidung einer Harzbdg. Ausbeuten von 80—90% der Theorie an tetra- bzw. pentachlorierten Phenolen erhalten. Als inerte Lösungsm. eignen sich CCl<sub>4</sub>, Äthylchlorid oder Eg. Z. B. wird *Trichlorphenol* in CCl<sub>4</sub> gel. unter Zusatz von 5% wasserfreiem FeCl<sub>3</sub> unter Rühren u. Kühlen bei 20—25° mit Cl<sub>2</sub> behandelt. Nach einiger Zeit beginnt die M. zu schäumen. Die Chlorierung ist beendet, wenn das Rk.-Prod. eine Gewichtszunahme von 36—38 Teilen aufweist. Das FeCl<sub>3</sub> wird durch Ausschütteln mit W. entfernt, das Lösungsm. abdest. u. der kristallin. erstarrende, gelb bis orange gefärbte Rückstand einmal mit CCl<sub>4</sub> oder PAe. gewaschen oder im Vakuum dest. Er besteht aus *Tetrachlorphenol*. — Setzt man das Einleiten des Cl<sub>2</sub> bis zu einer Gewichtszunahme von 70 Teilen fort, so erhält man *Pentachlorphenol*, Krystalle, in einer Ausbeute von 90—95%. — Beim Behandeln von *m-Kresol* mit Cl<sub>2</sub> während 12 Stdn. unter sonst gleichen Bedingungen erhält man *1-Methyl-3-oxy-2,4,5,6-tetrachlorbenzol* aus Bzl.-Lsg. (1:3), gelbe Nadeln, F. 185—187°, Mol.-Gew. 246, Cl-Geh. 57,7%. (D. R. P. 527 393 Kl. 12 q vom 9/6. 1929, ausg. 19/6. 1931.)

SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Leopold Laska** und **Oskar Haller**, Offenbach a. M.), *Darstellung von Oxycarbonsäurearyliden*, darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 523803 hier die m-Oxytolylphenylaminocarbonsäuren, welche durch CO<sub>2</sub>-Druckschmelze der Alkalisalze von 3-Oxy-5- bzw. -6-methyldiphenylaminen sich bilden, mit Arylaminen in Suspensions- oder Lösungsm. in Ggw. von PCl<sub>3</sub> in an sich bekannter Weise erhitzt. — Die Oxycarbonsäurearylide besitzen in Form ihrer Alkalisalze gute Affinität zur vegetabil. Faser u. sind wertvolle Zwischenprod. zur Herst. von Farbstoffen. Ihre Bldg. erfolgt im Sinne der Gleichung:

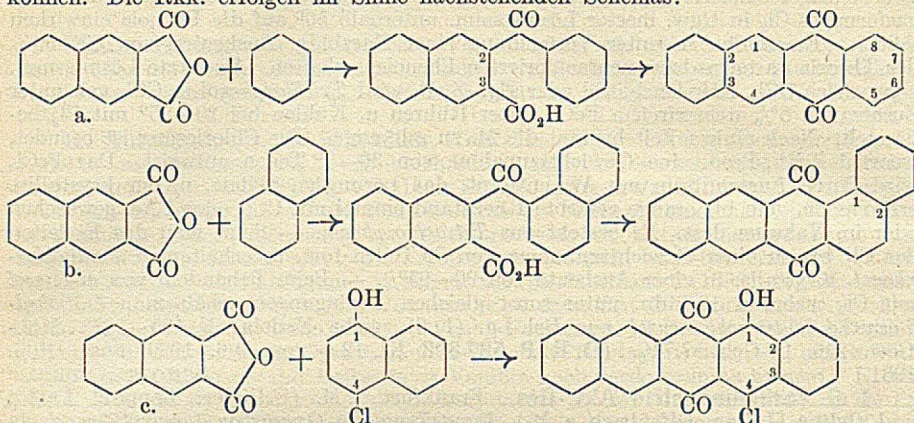


Z. B. werden *3-Oxy-6-methyldiphenylaminocarbonsäure* (I) u. *Anilin* in o-Dichlorbenzol eingetragen, bei 70—80° allmählich PCl<sub>3</sub> zufließen gelassen u. die Temp. dann noch mehrere Stdn. auf 100° bis zur Beendigung der Kondensation gehalten. Die M. wird hierauf mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. bis zur alkal. Rk. versetzt, das o-Dichlorbenzol mit Dampf abgeblasen, der Rückstand in NaOH gel. u. nach Filtration durch Einleiten von CO<sub>2</sub> das reine *3-Oxy-6-methyldiphenylaminocarbonsäureanilid*, aus Xylol Krystalle, F. 170°, gefällt. — Analog entsteht aus I mit *p-Nitranilin* das *p-Nitranilid* aus o-Dichlorbenzol, Krystalle, F. 225°, — mit *p-Toluidin* das *p-Toluidid*, aus Chlorbenzol Krystalle, F. 152°, — mit *p-Chloranilin* das *p-Chloranilid*, aus Xylol Krystalle, F. 186°, — u. mit *p-Anisidin* das *p-Anisidid*, F. 180°, — *o-Anisidid* aus Bzl. Krystalle, F. 152°. — Ebenso liefert die *3-Oxy-6,4'-dimethyldiphenylaminocarbonsäure* mit *Anilin* das *Anilid*, F. 219°, — mit *o-Anisidin* das *o-Anisidid*, aus Bzl. Krystalle, F. 150—151°, — mit *p-Chloranilin* das *p-Chloranilid*, F. 203—204°, — mit *p-Nitranilin* das *p-Nitranilid*, aus o-Dichlorbenzol Krystalle, F. 208°, — u. mit *β-Naphthylamin* das *β-Naphthylamid*, F. 205°. — *Anilid* der *3-Oxy-6-methyl-4'-chloridiphenylaminocarbonsäure* aus Chlorbenzol Krystalle, F. 183°, — *β-Naphthylamid* aus Xylol Krystalle, F. 211°, — *p-Nitranilid* aus Nitrobenzol Krystalle, F. 255°, — *p-Chloranilid* F. 203°, — *p-Anisidid* F. 178°, — *o-Toluidid* F. 185°, — *m-Nitranilid* F. 231°, — *o-Anisidid* F. 158°. — Aus *3-Oxy-5-methyl-4'-chloridiphenylaminocarbonsäure* erhält man mit *m-Nitranilin* das *m-Nitranilid*, F. 145°, — mit *p-Chloranilin* das *p-Chloranilid*, F. 159°, u. mit *β-Naphthylamin* das *β-Naphthylamid*, F. 168°. (D. R. P. 523 581 Kl. 12o vom 18/7. 1929, ausg. 2/7. 1931. **Zus.** zu D. R. P. 523 803; C. 1931 II. 1493. F. P. 38 786 vom 8/7. 1930, ausg. 18/7. 1931. D. Prior. 17/7. 1929. **Zus.** zu F. P. 690 662; C. 1931. I. 1519.)

SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.** (Erfinder: **Georg Kränzlein** und **Heinrich Vollmann**), Frankfurt a. M., *Darstellung von Anthracinonderivaten*, dad. gek., daß 2,3-Naphthalindicarbonsäureanhydrid oder dessen Substitutionsprodd. unter Zuhilfenahme saurer Mittel mit arom. KW-stoffen, deren Homologen u. Substitutionsprodd. kondensiert wird. — Aus *Naphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid* (I) u. Bzl. erhält man so glatt *Naphthacenchinon* u. bei Verwendung von substituierten Benzolen die bisher unbekanntenen, in den 1,4-Stellungen substituierten Naphthacenchinone. Bei der Kondensation von I mit *Naphthalin* selbst entsteht das *1,2-Benzonaphthacenchinon* u.

mit *Naphthalinderivv.*, wie *1-Chlor-4-oxynaphthalin*, das entsprechende *Deriv.* des *2,3-Benzonaphthacenchinons* unter Zwischenbildg. der entsprechenden *Ketoncarbon-säuren*, die auch abgesehen u. in zweiter Phase zum Chinon ringgeschlossen werden können. Die Rkk. erfolgen im Sinne nachstehenden Schemas:



Nach dem Verf. können bisher unzugängliche *Derivv.* des *Naphthacenchinons* in sehr guter Ausbeute erhalten werden. Z. B. wird in eine Suspension von **I** in *Bzl.* gepulvertes  $\text{AlCl}_3$  eingetragen. Die orange gefärbte Lsg. wird nach ca. 1-std. Erwärmen auf  $90-100^\circ$  mit *W.* zers., das *Bzl.* mit Dampf abgetrieben u. die in fester Form abgeschiedene *2-Benzoylnaphthalin-3-carbonsäure* (**II**), aus Eg. glänzende Nadelchen, F.  $209^\circ$ , in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit gelbstichigroter Farbe l., abfiltriert, gewaschen u. getrocknet. Zum Ringschluß erhitzt man **II** mit *Na-Al-Chlorid* während  $\frac{1}{2}$  Stde. auf ca.  $160^\circ$ . Beim Eingießen der violett gefärbten Schmelze in *W.* erhält man gelblichgrüne Flocken, die abgesaugt, gewaschen u. getrocknet werden. Der Ringschluß kann auch mit anderen *W.* entziehenden Mitteln, wie  $\text{ZnCl}_2$  oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  bewirkt werden. Das *2,3-Benzoloanthracinon* (*Naphthacenchinon*) krystallisiert u. sublimiert in langen gelben Nadeln, F.  $284^\circ$  (korr.  $292^\circ$ ), u. gibt eine gelbgrüne  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Küpe. — Durch Kondensation von **I** mit *Hydrochinon* in Ggw. von *Na-Al-Chlorid* bei  $210^\circ$  erhält man *1,4-Dioxy-naphthacenchinon*, aus hochsd. Lösungsmm. orangefarbene Nadelchen, F.  $302^\circ$ , in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit reinblauer Farbe l., auf Zusatz von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  tritt kräftige rote Fluorescenz auf; das Adsorptionsspektrum zeigt 2 charakterist. Banden, je 1 im Rot u. Gelb, in h. verd. Alkali mit violetter Farbe l. — *p-Chlorphenol* u. **I** in Ggw. von *Na-Al-Chlorid* bei  $150$  bis  $200^\circ$ , bzw. in Ggw. von *Schwefelborsäure* bei ca.  $200-210^\circ$  kondensiert gibt *4-Chlor-1-oxynaphthacenchinon*, aus Nitrobenzol goldgelbe glänzende Nadeln, F.  $292^\circ$ , auch in h. Alkali nahezu unl., in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit violettblauer Farbe l.,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Küpe grün. — Aus **I** u.  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  erhält man bei der Kondensation in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  bei  $10-15^\circ$  die *2,α-Naphthoyl-3-naphthoesäure* (**III**), aus Eg. farblose Nadelchen, F.  $223^\circ$ , in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zuerst mit gelber Farbe l., die sehr rasch, schon in der Kälte über Grün nach Reinblau umschlägt. Der Ringschluß von **III** mit *Na-Al-Chlorid* bei  $160^\circ$  führt zum *1,2-Benzolonaphthacenchinon*, gelbe, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit violetter Farbe l. Flocken,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Küpe rot. — **I** u. *4-Chlor-1-oxynaphthalin* geben beim Erhitzen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  auf  $150-170^\circ$  während  $\frac{3}{4}$  Stdn. eine *4-Chlor-1-oxy-2,3-benzolonaphthacenchinonsulfonsäure*, durch Zusatz von  $\text{NaCl}$  zur wss. Lsg. in orange-gelben Flocken aussalzbar. Erhitzt man nicht so hoch oder verwendet etwas verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw. *Na-Al-Chlorid*, so erhält man das orangefarbene *4-Chlor-1-oxy-2,3-benzolonaphthacenchinon*, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit reinblauer Farbe l. (D. R. P. 518 925 Kl. 12 o vom 18/1. 1927, ausg. 10/3. 1931.)

SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Arthur Lüttringhaus**, **Mannheim**, **Heinrich Neresheimer** und **Wilhelm Schneider**, **Ludwigshafen a. Rh.**), *Darstellung von Kondensationsprodukten der Benzanthronreihe*, dad. gek., daß man *Benzanthron* oder *Benzanthronderivv.* mit freier *Bz-1-Stellung* oder mit schwefel- oder sauerstoffhaltigen Substituenten oder Halogenen in *Bz-1-Stellung* stufenweise zunächst in die entsprechenden *Ketohalogenide* überführt u. diese dann gewünnschtenfalls für sich oder im Gemisch mit anderen *Benzanthronketohalogeniden* oder mit *Benz-*

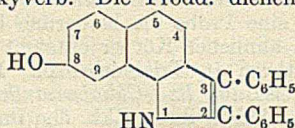
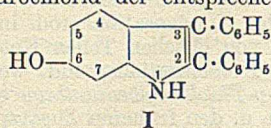
anthron oder Benzanthronderiv. einer weiteren Kondensation unterwirft. — *Benzanthron* wird in Nitrobenzol mit  $\text{PCl}_5$  auf  $75^\circ$  erhitzt, bis sich eine Probe in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tiefrot ohne merkliche Fluorescenz löst. Die beim Erkalten auskristallisierte Verb., anscheinend das *Benzanthronketochlorid*, wird mit Trichlorbenzol so lange gekocht, bis eine Probe die blaigrüne Lösungsfarbe des Kondensationsprod. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zeigt. Ein ähnlicher Körper entsteht beim Kochen von gleichen Teilen Ketochlorid u. Benzanthron in Trichlorbenzol. Entsprechende Kondensationsprodd. werden in gleicher Weise aus *Bz-1-Chlorbenzanthron* oder *Bz-1-p-Thiokresylbenzanthron* erhalten. Die Prodd. sind in ihren Rkk. den im Hauptpatente u. den früheren Zusatzpatenten beschriebenen sehr ähnlich. (D. R. P. 513 530 Kl. 12o von 23/2. 1926, ausg. 28/11. 1930. Zus. zu D. R. P. 487 870; C. 1930. II. 632.) HOPPE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Arthur Lüttringhaus**, Mannheim, und **Paul Nawiasky**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Benzanthronderivaten*, dad. gek., daß man auf Benzanthrone, die in Bz-1-Stellung durch einen sauerstoffhaltigen Rest substituiert sind, Säurehalogenide einwirken läßt. — *Bz-1-Methoxybenzanthron*, F. 167—169°, erhalten durch Methylieren von Bz-1-Oxybenzanthron, wird mit 10 Teilen o-Chlorbenzoylchlorid mehrere Stdn. zum Sieden erhitzt. Das beim Erkalten teilweise abgeschiedene Reaktionsprod. ist l. in Trichlorbenzol mit rotbrauner Farbe u. gelbgrüner Fluorescenz. Ähnliche Prodd. werden aus *Bz-1-Oxybenzanthron* u. *Bz-1-Phenoxybenzanthron* erhalten. Die Verb. sind sauerstofffrei u. wahrscheinlich *Halogensubstitutionsprodd.* des *Isodibenzanthrons*. (D. R. P. 511 946 Kl. 12o vom 17/1. 1926, ausg. 18/11. 1930. Zus. zu D. R. P. 487 870; C. 1930. II. 632.) HOPPE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Gustav Reddelien**, Leipzig, und **Hans Lange**, Dessau), *Darstellung von  $\omega$ -Aminomethylbenzanthron*, dad. gek., daß man Benzanthron auf  $\omega$ -Halogenmethylphthalimid einwirken läßt u. das Kondensationsprod. spaltet. 23 Teile *Benzanthron* werden in 250 Teilen Nitrobenzol mit 19,5 Teilen Chlormethylphthalimid u. 5 Teilen  $\text{ZnCl}_2$  3 Stdn. auf  $130$ — $150^\circ$  erhitzt. 19,5 Teile des auskristallisierten  $\omega$ -*Benzanthronylmethylphthalimids*, gelbe Krystalle, F.  $288^\circ$ , werden zuerst mit 6 Teilen  $\text{NaOH}$   $40^\circ$  Bé u. 60 Teilen W., dann mit 23 Teilen  $\text{HCl}$   $12^\circ$  Bé unter Rühren jeweils bis zur Lsg. erhitzt. Nach Abscheidung der Phthalsäure wird mit starker  $\text{HCl}$  das *Hydrochlorid* des  $\omega$ -*Aminomethylbenzanthrons* gefällt. *Freie Base*, gelbe Krystalle, F.  $154$ — $156^\circ$ . (D. R. P. 511 951 Kl. 12q vom 1/8. 1928, ausg. 3/11. 1930. Zus. zu D. R. P. 442 774; C. 1927. II. 506.) HOPPE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Baumann**, Leverkusen), *Darstellung eines Oxyanthrons*, dad. gek., daß man Anthanthron in Ggw. eines Oxydationsmittels in Ggw. oder Abwesenheit eines O-Überträgers mit Alkali bei höherer Temp. verschm. — Die Oxydation kann sowohl in offenem Gefäß als auch unter Druck erfolgen, sie beginnt bei ca.  $200^\circ$  u. ist bei  $230$ — $260^\circ$  in ca.  $\frac{1}{2}$  bis 4 Stdn. beendet. Als Oxydationsmittel dienen  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  oder auch Anthrachinon, als O-Überträger ebenfalls das letztere oder Cu-Salze. Z. B. werden *Anthanthron* u. Anthrachinon in eine wss. Lsg. von  $\text{KOH}$  u.  $\text{KClO}_3$  eingestreut. Die bei  $110^\circ$  ganz dünnflüssige Schmelze wird in einem im Ölbad befindlichen Cu-Autoklaven innerhalb 3 Stdn. auf  $250$ — $260^\circ$  (Ölbadtemp.) erhitzt u. 3—4 Stdn. bei dieser Temp. gerührt. Der Druck steigt auf 2 at. Man unterbricht die Rk., sobald eine entnommene Probe in W. mit blauerter Farbe l. ist u. bei der Filtration nach voraufgegangenem Ausblasen mit Luft kein Anthanthron mehr zurückbleibt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in W. gel., aufgekocht, von Anthrachinon u. gegebenenfalls unverändertem Anthanthron abfiltriert u. aus dem blaueroten Filtrat die Oxyverb. mit  $\text{HCl}$  ausgefällt. Man saugt h. ab, wäscht gut mit h. W. aus u. trocknet. Das *Oxyanthanthron* ist ein rotbraunes, in organ. Lösungsm., wie Anilin, Nitrobenzol, Trichlorbenzol, Chinolin w.l., in verd. Alkali oder wss.  $\text{NH}_3$  mit blauerter Farbe ll. Pulver; auf Zusatz von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  wird die alkal. Lösungsfarbe kaum verändert, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst mit grüner Farbe. Seine Reinigung kann über die gut kristallisierende *Benzoylverb.* oder durch Lösen in  $96\%$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Ausfällen bei ca.  $90^\circ$  durch Verdünnen mit W., bis die Säurekonz. ca.  $84\%$  beträgt, erfolgen; im letzteren Fall kristallisiert es in dunkelbraunen Prismen. Über Stellung u. Anzahl der eingetretenen OH-Gruppen können vorläufig bestimmte Angaben nicht gemacht werden. — Weitere Beispiele betreffen die  $\text{KOH}$ -Schmelze des *Anthanthrons* in Ggw. von  $\text{KClO}_3$  u.  $\text{CuCl}_2$  im offenen mit Rührer versehenen Ni-Tiegel, bzw. in Ggw. von  $\text{KClO}_3$  ohne O-Überträger. (D. R. P. 530 497 Kl. 12 q vom 28/1. 1930, ausg. 29/7. 1931.) SCHOTTLÄNDER.

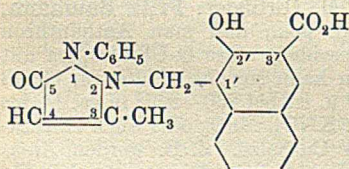
**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Darstellung von Oxydiphenylindol und dessen Derivaten*. Aminoxyverb. der Bzl.- oder Naphthalinreihe werden mit Benzoin bei erhöhter Temp. verschmolzen. — Zweckmäßig gibt man zu der Schmelze das Hydrochlorid der entsprechenden Aminoxyverb. Die Prodd. dienen als Aus-



gangsstoffe für die Farbstoffherst. Z. B. werden *Benzoin*, *m-Aminophenol* u. dessen *Hydrochlorid*, vorteilhaft unter schwachem Vakuum, bei 130—150° verschmolzen, bis das bei der Rk. entstehende W. abdest. ist. Das Rk.-Prod. wird in Alkali gel., die Lsg. filtriert u. angesäuert. Der Nd. wird durch Dest. im Vakuum oder durch Extraktion mit Lg. gereinigt. Das *6-Oxy-2,3-diphenylindol* (I) wird aus CH<sub>3</sub>OH umkristallisiert, verfilzte Nadeln, F. 168°, Kp.<sub>2</sub> 270°. — Analog entsteht aus *Benzoin*, *1-Amino-7-oxynaphthalin* u. dessen *Hydrochlorid* das *8-Oxy-2,3-diphenylnaphthindol* (II), Krystalle, F. 197°, wl. in Lg. u. Toluol, ll. in A. (E. P. 354 392 vom 10/5. 1930, ausg. 3/9. 1931.)

SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Myrtil Kahn**, Köln, **Wilhelm Schepss**, Leverkusen, und **Ludwig Zeh**, Wiesdorf), *Darstellung von Kondensationsprodukten der aromatischen Reihe*, darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 484 837 u. des früheren Zus.-Pat. 494 803; C. 1930. II. 466 statt der Oxybenzylhalogenide Oxyarylhalogenmethanverb., die mehr als einen Benzolkern enthalten, wie die Verb. der Naphthalinreihe, verwendet, wobei jedoch die Kondensation der 1-Chlormethyl-2-oxynaphthalin-3-carbonsäure mit primären Aminen der Benzol- oder Naphthalinreihe oder deren Substitutionsprodd. zu den entsprechenden Diarylmethanderivv. ausgenommen ist. — Z. B. wird in eine wss. Suspension von *Monomethylanilin* frisch bereitete *1-ω-Chlormethyl-2-oxynaphthalin-3-carbonsäure* eingerührt u. die Lsg. durch Zusatz von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> schwach alkal. gehalten. Nach 24 Stdn. wird das Rk.-Prod. durch Ansäuern gefällt, abgesaugt, nochmals in Alkali gel. u. mit Säure wieder abgeschieden. Es ist ein farbloses, sehr hochschm., in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sl. Pulver. Die Lsgg. geben mit *Diazoverbb.* rote, mit Säuren nach Violett umschlagende Farbstoffe, woraus hervorgeht, daß der Rest der 1-ω-Chlormethyl-2-oxynaphthalin-3-carbonsäure an den N des Monomethylanilins getreten ist. — Kondensiert man



*Phenol* in alkal. Lsg. mit *1-ω-Chlormethyl-2-oxynaphthalin-3-carbonsäure* (I), so erhält man den *Phenoläther* C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>·OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>1</sup>·(OH)<sup>2</sup>·(CO<sub>2</sub>H)<sup>3</sup>; *Na-Salz* kristallin., in W. zl. Pulver, in alkal. Lsg. aussalzbar u. mit *Diazoverbb.* keine Kuppelungsrrk. gebend. — *3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon* u. I geben bei der Kondensation in alkal. Lsg. ein *Reaktionsprod.* nebenst. Zus., dessen

*Na-Salz*, farbloses Pulver, im Gegensatz zum *3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon* schon in k. verd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. spielend l. ist. (D. R. P. 513 207 Kl. 12q vom 10/10. 1926, ausg. 24/11. 1930. Zus. zu D. R. P. 484 837; C. 1930. I. 741.)

SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Ernst** und **Walter Berndt**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von N-Methylverbindungen der Pyridinreihe*, dad. gek., daß man CH<sub>3</sub>Cl bei Temp. zweckmäßig unterhalb 150° mit oder ohne Anwendung von Druck, katalyt. wirkenden Zuss. oder Verdünnungsmm. auf Basen der Pyridinreihe oder deren Derivv. einwirken läßt. — Hierzu vgl. F. P. 696 425, C. 1931. I. 1832. — Nachzutragen ist, daß sich die N-Methylverb. des *2-Chlor-6-methyl-, 3-Methoxy-, 3-Oxy- oder 2-Amino-4-methylpyridins* in gleicher Weise darstellen lassen. (D. R. P. 532 396 Kl. 12p vom 20/4. 1929, ausg. 27/8. 1931.) ALT P.

**Schering-Kahlbaum A.-G.**, Berlin (Erfinder: **Hans Meerwein**, Marburg, **Walter Schoeller** und **Erwin Schwenk**, Berlin), *Umwandlung hochsiedender Pyridinbasengemische aus Steinkohlenteer in niedrigrisiedende*, dad. gek., daß man erstere in Dampf- form zusammen mit W.-Dampf über Katalysatoren leitet. — Z. B. werden Ceriammoniumnitrat u. CrO<sub>3</sub> in W. gel., die Lsg. wird nach Zusatz von Bimssteinpulver mit NH<sub>3</sub> schwach alkal. gemacht, der Nd. wird abgepreßt u. in kleine Stücke gebrochen. Über den Kontakt leitet man bei 620—640° langsam ein Gemisch von techn. *Picolin* (Kp. 125—130°) u. W. Das Kondensat siedet zu 52% unterhalb 125°. Erhöht man die

Temp. auf 630—650°, so siedet das Kondensat zu 73% unter 125°. Geht man von techn. *Pyridinbasen* vom Kp. 105—178° aus, so tritt gleichfalls eine Spaltung in niedriger siedende Prodd. ein. (D. R. P. 529 628 Kl. 12 p vom 16/2. 1930, ausg. 15/7. 1931.)

ALTPETER.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

**P. Sisley**, *Einwirkung der salpetrigen Säure auf die tierischen Fasern*. In einer Kontroverse mit VAN TUSSCHENBROCK (C. 1931. I. 3513) weist Vf. nach, daß er die *p*-Phenolsulfosäure diazotieren konnte, wenn er in scharf saurer, wss. Lsg. u. bei Lichtabschluß arbeitete. Durch Kupplung mit  $\beta$ -Naphthol bekommt man daraus *Chromviolett*, das techn. aus *o*-Amidophenol-*p*-sulfosäure gewonnen wird. Ebenso gelang die Diazotierung von *Salicylsäure*. Zum Schluß betont Vf., daß er die Azofarbstoffe, die er aus diazotiertem *Tyrosin* erhielt, mit Sicherheit durch Red. nachweisen konnte. (Rev. gén. Matières colorantes Teinture etc. 35. 321. Sept. 1931.) FRIEDEMANN.

**W. Krostewitz** und **O. la Dous**, *Bemerkungen über den Variaminblauartikel*. Das außerordentlich echte Variaminblau ermöglicht die Herst. der verschiedensten Artikel sowohl im Ätz-, wie im Reservagedruck mit lebhafter Buntillumination. Betriebserfahrungen mit dem Reservaverf. werden mitgeteilt. Druckmuster. (Melliands Textilber. 12. 584—86. Sept. 1931. Hohenlimburg i. W.) SÜVERN.

**George Sargent**, *Das Oxydieren von Schwefelschwarz*. Schwefelschwarz leistet vor allem für Baumwollketten gute Dienste, doch ist für eine gute Oxydation u. Absäuerung — am besten mit Essigsäure — Sorge zu tragen. Alkali, wie es im handelsüblichen Na<sub>2</sub>S meist enthalten ist, behindert die Oxydation. Die Luftoxydation zieht Vf. der Oxydation mit Chromkali vor, da Metalle, am meisten Cu, dann Fe, am wenigsten Cr, die Faserschwächung fördern. Die Faserschwächung kann ihre Ursache auch in zurückgehaltener S haben, wie dies früher bei unreinen Farbstoffen oft vorkam. Gutes Absäuern befördert auch die Ballung der Farbstoffpartikel in der Faser u. gibt so bessere Durchfärbung. Färben in offenen Barken gibt vollere Färbungen als bei Verwendung geschlossener Apparate. (Dyer Calico Printer 66. 188. 21/8. 1931.) FRIEDEMANN.

**W. Williams**, *Großfärberei mit Naphtholfarben*. Rezepte zur Herst. eines tiefen Rots auf der Färbemaschine unter Benutzung von *Naphthol AS-RL* u. *Echtrotsalz B*. (Textile Recorder 49. No. 581. 64. 15/8. 1931.) FRIEDEMANN.

—, *Neue Methode zur Verbesserung der Reibechtheit von naphtholgefärbten Waren*. Beim Färben von loser Baumwolle, Spulen u. Kops auf Färbemaschinen mit *Naphtholen* ist die Reibechtheit oft ungenügend. Ein Zusatz von Glaubersalz leistet gute Dienste, genügt aber nicht immer. Besser ist ein Zusatz von Seife, 7—10 g/l, zur Färbflotte; es tritt dabei eine sehr feine Emulsion ein, so daß eine mechan. Zurückhaltung von Farbstoff durch die Faser nie stattfindet u. die Reibechtheit tadellos wird. Bei stark kalkhaltigem W. ist die Verwendung von *Ipegon A* ratsam, ebenso ist dem Spülwasser *Ipegon* zuzusetzen. (Canadian Textile Journ. 48. No. 36. 38. 3/9. 1931.) FRIEDEMANN.

**Fuchs**, *Das Auf- bzw. Überfärben bedruckter baumwollener, halbwollener und halbscidener Kleider*. Das Auf- oder Umfärben bunt gedruckter Kleiderstoffe, wobei meist das ursprüngliche Muster überdeckt werden soll, bietet erhebliche Schwierigkeiten, namentlich, wenn die Muster auf Zinn- oder Chromätze gedruckt waren; auf diesen Ätzen ziehen z. B. viele substantive Farbstoffe nicht auf. Soll das alte Muster entfernt werden, so verwendet man am besten Chlorlauge 1° B<sub>é</sub>. mit nachfolgendem Absäuern. Gefärbt wird vorteilhaft mit nachdiazotierten direkten Farbstoffen, da diese gut decken. Für Schwarz ist ein Blauholzgrund ratsam, während man sonst tiefe Töne durch doppeltes Färben erzielt, also für Dunkelblau z. B. Grundieren mit Grün, Rot oder Braun und Nachdecken mit einem lebhaften Blau. (Ztschr. ges. Textilind. 34. 504 bis 505. 2/9. 1931.) FRIEDEMANN.

—, *Halbwollfärberei*. Für Halbwolle sind das Einbadverf. u. das Zweibadverf. — sauer vordecken u. die Baumwolle substantiv nachdecken — geeignet. Für das Einbadverf. wählt man Farbstoffe, die Wolle u. Baumwolle tongleich anfärben. Vf. führt passende Farbstoffe für alle Nuancen auf. Wertvoll sind auch die Spezialeinstellungen für Halbwolle: Mischungen neutral ziehender Wollfarbstoffe u. direkter Farbstoffe; auch hier führt Vf. die wichtigsten Marken auf, außerdem Farbstoffe zum Nuancieren der Wolle. Will man Zweifarbeneffekte auf Halbwolle erzielen, so empfiehlt es sich, die Wolle gegen die substantiven Farbstoffe durch *Thiotan RS* zu reservieren; bei fasergleichen Färbungen wirkt das Prod. ausgleichend, indem es die Wolle zurückhält. (Ztschr. ges. Textilind. 34. 530—31. 16/9. 1931.) FRIEDEMANN.

**A. J. Hall**, *Das Färben von Anilinschwarz auf Baumwolle-Kunstseidematerial*. In Mischungen von Viscose u. Baumwolle färbt sich die Viscose merklich tiefer als die Baumwolle. Man kann dem durch gutes Abkochen der Gewebe mit Seife vorbeugen; eine Bleiche ist mit Rücksicht auf die Faserfestigkeit der Kunstseide nicht ratsam. Viel schwieriger färben sich Mischgewebe mit Acetatseide; auch bei Zugabe von Quellschwebstoffen, wie Essig- oder Milchsäure oder Methylalkohol, reicht die Aufnahme des Amins bei der Klotzung nicht aus. Besser als Anilin bewähren sich *p*-Aminodiphenylamin oder 2,4-Diaminodiphenylamin. Man wendet sie neben Anilin, CuSO<sub>4</sub>, ClO<sub>3</sub>Na u. den oben genannten Quellschwebstoffen an. Nach Vf. kann man auf den Trockenofen verzichten u. aus dem Klotzbad direkt in ein Oxydationsbad geben, wenn man dieses mit NaCl sätt. u. eins der genannten Diphenylamine anwendet. Am billigsten arbeitet man, wenn man das Acetat zu etwa 12% mit KOH verseift. (Canadian Textile Journ. 48. Nr. 36. 23—24. 3/9. 1931.)

FRIEDEMANN.

**W. Weltzien, W. Coordt und A. Brunner**, *Kunstseidenkrepp und seine Schwierigkeiten in Verarbeitung und Färberei. Über Gewebeuntersuchungen*. VI. (Schluß zu C. 1931. II. 772.) Wichtig ist die Feststellung von Materialunterschieden. Besprochen ist weiter die Gleichmäßigkeitsprüfung am fortlaufenden Faden, die chem. u. mkr. Unters., das Prüfen auf Farbstreifigkeit, die Schädigung des Krepps beim Abkochen. Bilder von Fehlern. (Seide 36. 245—51. 274—80. Aug. 1931.)

SÜVERN.

**Kurt Köppe**, *Der Illustrationsdruck auf Naturpapieren*. Um mit den übrigen Druckverf. konkurrenzfähig zu bleiben, muß man im Illustrationsbuchdruck anstatt der sonst verwendeten glatten Naturpapiere auch andere Papiere verwenden. Vf. bespricht ausführlich die Bedingungen, die an Papier, Farbe u. Druckverf. zu stellen sind. (Dtsch. Drucker 37. 613—16. Aug. 1931.)

FRIESER.

**H. Bennett**, *Emulsionen für Typenreinigung*. Unbrennbare Emulsionen zur Reinigung von Pressen u. Typen an Stelle von Gasolin u. anderen Lösungsmitteln. Es werden zu diesen emulgierende Zusätze von Ammoniumlinoleat in wss. Lsg. gemacht. Die Emulsionen sind mit W. verdünnbar. Rezepttabelle. (Amer. Ink Maker 9. Nr. 6. 21. Juni 1931.)

KÖNIG.

**N. Brodie**, *Die Farben- und Firnisindustrie Indiens*. Indien besitzt reiche Vork. von Schwerspat u. Ocker u. produziert große Mengen Leinöl u. Schellack. (Farben-Chemiker 2. 300—302. Juli 1931.)

SCHEIFELE.

**C. Hebing**, *Was ist neutrales Grau?* Der Begriff des „neutralen Graus“, das bei der opt. Prüfung keine Spur farbigen Lichts erkennen läßt u. nach W. OSTWALD durch Vermischen von Lithopone, Kienruß u. etwas Goldocker herstellbar ist, wird vom Vf. abgelehnt, da der Charakter dieses Graus stets von der Farbe der Umgebung abhängig ist. (Farbe u. Lack 1931. 350. 22/7. 1931.)

SCHEIFELE.

**M. Seiler**, *Graue Mischfarben — künftige Normung?* Die Anzahl der grauen Mischfarbtöne ist überaus groß; Beschränkung auf wenige Standardfarbtöne erscheint ratsam. (Farbe u. Lack 1931. 424. 9/9. 1931.)

SCHEIFELE.

**A. Foulon**, *Alkali- und säurebeständige Pigmente*. (Vgl. C. 1931. II. 1931.) Als alkalibeständige Buntfarben werden genannt: Ultramarinblau u. Ultramarinrot, Kobaltblau, Chromrot u. Chromorange, gewisse rote Pigmentfarbstoffe auf Schwerspatsubstrat, Neapelgelb, Cadmiumgelb, Urangelb, Chromoxydgrün, Kobaltgrün, Manganbraun, Zinkweiß, Schwerspat, Blanc fixe, Kreide. Diese Pigmente werden in Kalk, Zement u. Wasserglas verwendet. Die Schwarzfarben sind größtenteils sowohl alkali- als auch säureecht. Zu den säurebeständigen Pigmenten zählen: Berlinerblau, Bleimennige, Chromgelb, Zinkgelb, Antimonweiß, Titandioxyd, Schwerspat u. Blanc fixe. (Farbe u. Lack 1931. 381. 398. 26/8. 1931.)

SCHEIFELE.

—, *Verwendung von Nebenprodukten der Aluminium- und Schwefelsäurefabrikation zur Gewinnung von Farbpigmenten*. Bei der Al-Gewinnung aus Bauxit fallen Rückstände an, die nach geeigneter Aufbereitung (Waschen, Neutralisieren, Brennen, Zerkleinern) als Farbpigmente u. Füllmittel Verwendung finden. Aus dem bei der Schwefelsäurefabrikation anfallenden gebrannten Pyrit lassen sich Eisenoxydfarben von verschiedener Farbnuance gewinnen. Die Rückstände aus dem Bleikammerprozeß sind als Bleigrau in Rostschutzfarben verwendbar. (Peintures-Pigments-Vernis 8. 1427 bis 1429. Febr. 1931.)

SCHEIFELE.

**V. Charrin**, *Die barythaltigen Weißpigmente*. Angaben über Schwerspat (natürlicher Baryt), Blanc fixe (gefällter Baryt) u. bariumsulfathaltige Lithopone. (Peintures-Pigments-Vernis 8. 1560—63. Aug. 1931.)

SCHEIFELE.

**E. Klumpp und H. Meier**, *Das Zinkweißproblem*. Auf Grund von mikroskop.

Unterss. an Zinkweiß, Bestst. des Ölbedarfs von Zinkweiß-Schwerspatmischungen u. des spezif. Gewichts von Zinkweiß-Leinölpasten kommen Vff. zu folgenden Ergebnissen: Zinkweiß besteht hauptsächlich aus Primärteilchen u. einfachen Sekundärteilchen. Sein Ölbedarf läßt sich durch Zerkleinerung der Teilchen vermindern, besonders wenn dabei die eingeschlossene Luft durch Zusatz von Stearinsäure vollständig verdrängt wird. Die Menge der von unvollständig benetzten Pigmenten eingeschlossenen Luft läßt sich aus dem spezif. Gewicht einer Paste von bekannter Zus. berechnen. (Farben-Ztg. 36. 2120—22. 5/9. 1931.) SCHEIFELE.

**W. Ludwig**, *Erfahrungen bei der Zinkgelbherstellung*. Zinkgelb wird heute meistens aus Zinkoxyd, Säure u. Kaliumbichromat gewonnen u. stellt im wesentlichen ein Doppelsalz von Zinkorthochromat u. Kaliumbichromat dar, welches noch wechselnde Mengen freies Zinkoxyd enthält. Die Reinheit der Zinkgelbtöne hängt in erster Linie von dem zur Herst. benutzten Zinkoxyd ab. Am meisten wird Zinkweiß Rotsiegel benutzt. Ein grieselfreies Zinkgelb kann nur dann gewonnen werden, wenn für eine feine Verteilung des Zinkoxyds gesorgt wird. (Farbe u. Lack 1931. 338. 348. 22/7. 1931.) SCHEIF.

**W. van Wüllen-Scholten**, *Wetterfeste Anstriche*. Bei Verwendung von Wasserglas als Farbenbindemittel ist der Auswahl der Farbpigmente, der Beschaffenheit des Untergrundes sowie der Vermeidung von Ausblühungen u. Streifenbildung im Anstrich besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Nach den Angaben des Vf. sind Wasserglasfarben in den meisten Gegenden für Außenanstriche nicht verwendbar, dagegen bei sachgemäßer Ausführung für Innenanstriche brauchbar. Hauptanwendungsgebiete. (Farben-Ztg. 36. 2084—85. 29/8. 1931.) SCHEIFELE.

**H. Masseille**, *Einfluß ultravioletter Strahlen auf das Altern von Anstrichen*. Angabe einer einfachen App. für die Bestrahlung von Anstrichen mit der Quarzquecksilberlampe. (Peintures-Pigments-Vernis 8. 1478—82. April 1931.) SCHEIFELE.

**Benjamin Joachim**, *Ursachen, Diagnose und Vermeidung von Fehlern bei Innenanstrichen*. (Vgl. C. 1931. II. 316.) Vom Standpunkt des Verarbeiters werden Ursachen u. Vermeidung folgender Anstrichfehler bzw. Anstrichschäden diskutiert: Rißbildung, Abkreiden, schlechtes Trocknen, ungenügende Haftfestigkeit, Abrinnen u. „Gardinenbildung“, Auftreten glänzender Stellen auf Mattanstrichen sowie matter Stellen auf Glanzanstrichen, Ausbleichen u. Verfärben, Absetzen, Eindicken u. Gerinnen der fl. Farbe, Runzelbildung, ungenügende Deckkraft, Klebendbleiben, Vergilben, Verspröden, Streifenbildung, Ablättern, Auftreten feiner Löcher am Anstrich, Ausbluten etc. (Amer. Paint Journ. 15. Nr. 25. 18—24. Nr. 27. 61—64. Nr. 30. 60—66. 11/5. 1931.) SCHEIFELE.

**Hans Hadert**, *Feststellung der Korngröße von Farbpigmenten*. Mkr. Ermittlung der Korngröße nach GREEN durch Verreiben von 1 mg Pigment mit 1 Tropfen doppelt rektifiziertem Terpentinöl. Photograph. Aufnahme mit Projektion u. Messung am Bilde. 1 Mikrophotogramm. (Farben-Chemiker 2. 406—07. Sept. 1931. Berlin.) KÖNIG.

**George Anderson**, *Prüfverfahren zur Kontrolle der gleichmäßigen Beschaffenheit wichtiger Farbpigmente*. Angaben über die Prüfung von Carbonatbleiweiß u. Zinkweiß auf Farbton bzw. Helligkeit, Färbevermögen, Deckfähigkeit, Ölbedarf u. Konsistenz. Bei Carbonatbleiweiß wird außerdem der Geh. an CO<sub>2</sub> laufend bestimmt. Erhöhter Geh. an CO<sub>2</sub> bedingt Verminderung des Ölbedarfs u. der Deckfähigkeit. (Paint, Oil chem. Rev. 92. Nr. 10. 8—22. 3/9. 1931.) SCHEIFELE.

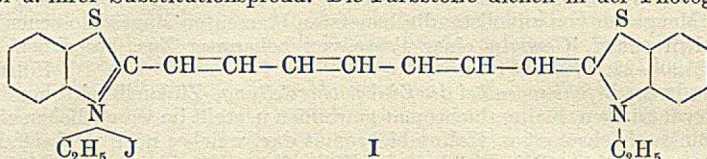
**Gesellschaft für chemische Industrie in Basel**, Basel, *Trocknen von Filterpreßgut*. Der Preßrückstand wird der Einw. eines auf geeignete Temp. angewärmten Heizelementes ausgesetzt. Die entweichenden Dämpfe werden abgezogen. Die Trocknung wird durch Durchleiten von h. Gasen oder Dämpfen durch das Preßgut unterstützt. In den Filterrahmen kann ein freischwebendes Heizelement eingebaut sein. Das Verf. eignet sich besonders zum Trocknen von Farbstoffen u. deren Zwischenprodd. (Schwz. P. 145 968 vom 13/3. 1930, ausg. 1/6. 1931. D. Prior. 1/5. 1929.) DREWS.

**J. R. Geigy, A.-G.**, Basel, Schweiz, *Darstellung alkalischer Säurefarbstoffe der Phenonaphthosafuranreihe*. (D. R. P. 528 022 Kl. 22c vom 1/2. 1927, ausg. 24/6. 1931. Zus. zu D. R. P. 504 331; C. 1930. II. 2311. — C. 1928. I. 3000 [E. P. 284 614].) FR.

**J. R. Geigy, A.-G.**, Basel, Schweiz, *Darstellung alkalischer Säurefarbstoffe der Phenonaphthosafuranreihe*. (D. R. P. 528 021 Kl. 22c vom 1/2. 1927, ausg. 24/6. 1931. Zus. zu D. R. P. 504 331; C. 1930. II. 2311. — C. 1928. I. 3000 [E. P. 284 615].) FR.

**Iford Ltd.**, Iford, Essex, und **Frances Mary Hamer**, London, *Herstellen von Farbstoffen*. Glutaconaldehyd kondensiert man im Augenblick der Entstehung aus Pyridiniumsalzen mit quaternären Salzen von heterocycl. Basen außer Pyridin, die

ein Stickstoffatom u. eine reaktionsfähige Methylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoffatom enthalten. Man behandelt das Pyridiniumsalz zunächst mit Alkalien u. umstickelt darauf mit der Lsg. des quaternären Salzes der heterocycl. Base, wie Chinaldin,  $\beta$ -Naphthchinaldin, 1-Methylbenzthiazol, 1-Methyl- $\alpha$ -naphththiazol, 2-Methyl- $\beta$ -naphththiazol u. ihrer Substitutionsprodd. Die Farbstoffe dienen in der Photographie als



Sensibilisatoren. Zu einer h. Lsg. von 2,4-Dinitrophenylpyridiniumchlorid in absol. A. gibt man eine Lsg. von Na in absol. A. u. dann unmittelbar darauf eine Lsg. von 1-Methylbenzthiazoläthoxid; das ausgeschiedene feste Prod. wird mit Ä. extrahiert u. dann aus CH<sub>3</sub>OH umkrystallisiert, man erhält grüne Krystalle, l. in Methylalkohol, A., unl. in Ä., Bzl., der Farbstoff (I) wirkt sensibilisierend für infrarote Strahlen. (E. P. 351 555 vom 28/3. 1930, ausg. 23/7. 1931.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Wilhelm Herzberg und Gerhard Hoppe), Naphthophenothiazine. (Russ. P. 16 200 vom 13/9. 1926, ausg. 31/8. 1930. D. Prior. 12/12. 1923. — C. 1926. I. 1050 [E. P. 236 795].) RICH.

Emory Winship, San Francisco, Kalifornien, übert. von: George D. Knight, Kalifornien, Tiefdruckfarbe, die als Bindemittel Casein in einer wss. Lsg. von NH<sub>3</sub> zusammen mit einem anderen Leimstoff, einem Oxydationsmittel, wie K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, u. ein vegetabil. Öl enthält. (A. P. 1 816 978 vom 16/4. 1924, ausg. 4/8. 1931.) GROTE.

Chemische Fabrik Stockhausen & Cie., Krefeld (Erfinder: Edmund Richter, Krefeld), Mittel zum Zeichnen von Schafen usw., bestehend aus einer wss.-alkal. Lsg. von KMnO<sub>4</sub> u. einem wasserlöslichen Bindemittel, z. B. Dextrin u. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; etwa 4 Teile KMnO<sub>4</sub>, 5 Teile Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. 1 Teil Dextrin werden mit W. angerührt. (D. R. P. 532 257 Kl. 22g vom 18/3. 1930, ausg. 26/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

N. Thomas, Andrimont, Masse zum Dekorieren von Gegenständen. Man stellt eine Paste aus gepulvertem Bimsstein, Gips, Terpentinbleiweiß, Meudonweiß, Firnis u. Leinöl her u. trägt sie mittels geeigneter Werkzeuge auf die betreffenden Gegenstände auf. Man läßt trocknen u. färbt gegebenenfalls. (Belg. P. 354 048 vom 6/9. 1928, ausg. 14/3. 1929.) DREWS.

Celluloid Corp., übert. von: Amerigo F. Caprio, Newark, N. J., Herstellung einer Perlessenz unter Verwendung von Bleijodid in Form goldgelber Blättchen zusammen mit Nitrocellulose u. einem flüchtigen Lösungsm., das die Nitrocellulose zu lösen vermag. An Stelle von Nitrocellulose können auch andere plast. Massen, wie Acetylcellulose, Celluloseäther, oder solche aus Gelatine, Casein, Formaldehydkondensationsprodd. u. a. benützt werden. — Beispielsweise werden angewandt 25 Teile PbJ<sub>2</sub>, 15 Teile Nitrocellulose u. 150 Teile eines Gemisches aus gleichen Teilen Äthyl- u. Methylalkohol, sowie Amylacetat. (A. PP. 1 812 283 u. 1 812 284 vom 27/12. 1926, ausg. 30/6. 1931.) M. F. MÜLLER.

## XI. Harze; Lacke; Firnis.

A. Bergmann, Das Schmelzen von Naturkopal in großen Mengen. Beschreibung einer in Deutschland hergestellten Anlage für die Großschmelze von Naturkopalen. (Peintures-Pigments-Vernis 8. 1472—74. April 1931.) SCHEIFELE.

J. Capus, Terpentinöl und Terpentinersatz. Terpentinersatzstoffe, wie White Spirit sind dem reinen Terpentinöl nicht gleichwertig. (Peintures-Pigments-Vernis 8. 1422 bis 1426. Febr. 1931.) SCHEIFELE.

E. I. Ljubarski, Reinigung und Rektifikation von Terpentinöl der alkalischen Aufarbeitung von Wurzelharz. Als das einzige u. natürliche Terpen des Kolophoniums ist  $\alpha$ -Pinen anzusehen. Die übrigen in Terpentinölen vorkommenden Terpene sind Isomerisationsprodd. des  $\alpha$ -Pinens; diese Isomerisationen von  $\alpha$ -Pinen zu  $\beta$ -Pinen,  $\Delta_3$ -Caren usw. werden schemat. dargestellt. Zur Qualitätsverbesserung der Terpentinöle empfiehlt Vf. das Öl durch Kochen mit Lauge u. nicht durch Dest. mit W.-Dampf abzutreiben, da die Dampfdest. die Isomerisation begünstigt. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 500—502. 1930.) SCHÖNFELD.



**B. A. Arbusow**, *Zu den Ausführungen von E. I. Ljubarski über die Herkunft von Terpeninölen verschiedener Zusammensetzung*. Das von LJUBARSKI entwickelte Schema der Isomerisation der Terpene des Terpeninöles (vgl. vorst. Ref.) wird als unbegründet abgelehnt; zur Erklärung der verschiedenen Zus. der Terpeninöle reicht das Schema nicht aus. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] **3**. 874—79. 1930.)

SCHÖNFELD.

**E. I. Ljubarski**, *Schema der Isomerisation der Terpene in verschiedenen Terpeninölen von Pinus sylvestris*. (Vgl. ARBUSOW, C. 1931. I. 2870.) Die russ. Terpeninöle entsprechen folgender Zus. I. Harz-Terpeninöl: 80—87% d- $\alpha$ -Pinen, 12—15%  $\Delta^3$ -Caren; enthält kein Terpinolen, Dipenten u. Sylvestren. II. Wurzelharz-Terpeninöl, bei niedriger Temp. gewonnen: 42,5—43% d- $\alpha$ -Pinen, 32,5—38,5%  $\Delta^3$ -Caren, 4—6,5% Terpinolen. III. Wurzelharz-Terpeninöl hoher Temp.-Behandlung: wenig d- $\alpha$ -Pinen, viel Dipenten; enthält, im Gegensatz zu I. u. II. *Sylvestren*. Auf Grund dieser Befunde kommt Vf. zu folgendem Schema der Isomerisation der Terpene in russ. Terpeninölen: d- $\alpha$ -Pinen  $\rightarrow$   $\Delta^3$ -Caren  $\rightarrow$  p- u. m-Terpinolen; p-Terpinolen geht in Dipenten, m-Terpinolen in *Sylvestren* über. (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ.: Chimitscheskii Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **4**. 361—70. 1931. Nishni-nogorod.)

SCHÖNFELD.

**E. I. Ljubarski**, *Zur Bemerkung von Arbusow über das Schema der Isomerisation der Terpene in russischen Terpeninölen*. (Vgl. vorst. Ref.) Den Einwänden ARBUSOWS (vorvorst. Ref.) gegen die Annahme des Vfs., daß das ursprüngliche Terpen im Terpeninöl aus *Pinus sylvestris* d- $\alpha$ -Pinen sei, wird widersprochen. (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ.: Chimitscheskii Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **4**. 371—76. 1931.)

SCHÖNFELD.

**Arthur J. Norton**, *Überzüge aus synthetischen Harzen*. (Amer. Paint Journ. **15**. Nr. 30. 22—25. 11/5. 1931.)

SCHEIFELE.

**A. Kraus**, *Zur Kenntnis der Nitrocelluloselacke*. II. *Spezieller Teil: Lacke für verschiedene Zwecke*. (I. vgl. C. 1930. II. 3201.) Die Zus. der im Handel befindlichen Nitrocelluloselacke ist so mannigfaltig, daß eine Klassifikation nur noch nach ihrem Verwendungszweck möglich ist. Man unterscheidet allgemein Nitrocelluloselacke für Metall, Holz, Leder, Papier, Textilien usw. Ihre Eig., Verwendungsart usw. werden ausführlich besprochen. (Seifensieder-Ztg. **58**. 437—38. 451—52. 469—70. 9/7. 1931.)

SCHÖNFELD.

**Hans Wolff**, *Über das Trocknen von Öl-Nitrocellulosekombinationen*. (Unter Mitarbeit von **B. Rosen**.) Um festzustellen, ob die chem. Veränderungen des Öls im System Öl-Nitrocellulose den gleichen Verlauf nehmen wie bei reinem Öl, wurden Nitrocellulose-Leinölfirnisfilme von  $40 \pm 5 \mu$  Dicke (Nitrocellulose: Leinöl = 1:1, hergestellt aus einer Lsg. von 12,5 Nitrocellulose, 12,5 Kobaltfirnis, 41,5 Butylacetat u. 33,5% Toluol) u. (zum Vergleich) reine Kobaltfirnisfilme von ca.  $20 \mu$  Dicke auf Glasplatten aufgetragen u. mit fortschreitender Alterung (nach 1, 3, 8 Tagen, 1 u. 3 Monaten) auf SZ. sowie auf Geh. an nichtoxydierten Fett- u. Oxysäuren untersucht. Hierbei ergab sich folgendes: 1. Die Menge der isolierbaren Fett- u. Oxysäuren war im Kombinationsfilm stets höher als im reinen Firnisfilm; 2. der Geh. an Oxysäuren blieb im Kombinationsfilm stets hinter demjenigen im Firnisfilm zurück; 3. die SZZ. stiegen beim Kombinationsfilm bedeutend langsamer als beim Firnisfilm. Beim Kombinationsfilm machte sich eine Veränderung der Schichtdicke im Oxydationsverlauf viel weniger bemerkbar als beim Firnisfilm. (Farben-Ztg. **36**. 2047—49. 22/8. 1931.) SCHEIF.

**S. Wedenkin**, *Untersuchung über Firnisurrogate*. Unters. über das Verh. einiger in Rußland hergestellter Firnisurrogate in Lack- u. Farbenstrichen. „Novol“, ein mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> polymerisiertes, in White spirit gel. Leinöl, ist ein brauchbarer Firnisersatz; er eignet sich für sämtliche Farben für Land- u. W.-Transportmittel, mit Ausnahme von Bleigrün. Der PETROW-Firnis ist das Ca-Salz von oxydiertem Vaselineöl, gel. in Terpeninöl; er ist für alle Arten von Innenanstrichen geeignet, da die Farbenstriche wenig wetterfest sind. Sogenannter *Kusbarsker Lack* ist eine Lsg. von Steinkohlenpech in Lg. u. eignet sich für alle Arten schwarzer Farblacke. Eine Kautschukfarbe wird nach KLINKLAW in folgender Weise hergestellt: 25 g Rohkautschuk werden in 12 kg Bzn. gel. Hierauf werden 16 g Ölfarbe, 500 g Lack u. 100 g fl. Siccativ mit 150 g der Kautschuklsg. versetzt u. mit Bzn. verd. (Maler-Ztschr. [russ.: Maljarnoe Djelo] **1931**. Nr. 3. 26—32.)

SCHÖNFELD.

**Emil J. Fischer**, *Anwendung von Trimethylborat in der Analyse von organischen Lack- und Anstrichbestandteilen*. Trimethylborat (Kp. 65°, spezif. Gewicht bei 0° 0,940)

wird durch W. sofort in Borsäure u. Methylalkohol zerlegt, so daß darin gel. organ. Stoffe leicht abgeschieden werden können. Vf. hat die Löslichkeit von 60 verschiedenen Lackrohstoffen in Trimethylborat geprüft. Von Harzen sind Kolophonium, venetian. Terpentin, Sandarak, weicher Manilakopal u. Guttaperchaharz in k. Trimethylborat völlig l. Schellack ist in h. Trimethylborat völlig l. Wl. sowohl in k. wie in h. Trimethylborat sind geschmolzener Sansibarkopal u. Kaurikopal, Dammur, Bernsteinkolophonium. Von Wachsstoffen sind Bienenwachs, Walrat u. Japanwachs k. wenig, h. völlig l. Stearin ist schon in k. Trimethylborat ll. Fette Öle sind in k. Trimethylborat ll., Natur- u. Petrolasphalte sowie Pecharten sind k. u. h. fast unl. (Farbe u. Lack 1931. 401—02. 16/8.) SCHEIFELE.

**Henry Alfred Gardner**, Washington, *Herstellung von harzartigen Massen*. Die durch Chlorieren von *Diphenyl* darstellbaren, 40—60% Cl enthaltenden harzartigen Prodd. werden mit anderen Harzen (Kolophonium, Harzsäureglycerinestern, Cumaronharzen, Glyptalen, Celluloseestern oder den Kondensationsprodd. aus Toluolsulfamid u. CH<sub>2</sub>O) vermischt. Man erhält Harze, die sich, gegebenenfalls nach dem Verkochen mit fetten Ölen, auf Lacke verarbeiten lassen. Die so darstellbaren Überzüge sind von heller Farbe, nicht brennbar u. widerstandsfähig gegen Alkalien. (E. P. 351 637 vom 22/4. 1930, Auszug veröff. 23/7. 1931. A. Prior. 12/2. 1930.) NOUVEL.

**Hermann Buchholz**, Berlin-Neukölln, *Verfahren zur Herstellung von Formkörpern* durch Spritzen von plast. Massen aus Kunstharzen in Formen, 1. dad. gek., daß ein als Ausgangspulver benutztes, in bekannter Weise mit Füllmitteln versetztes pulverförmiges *Phenolformaldehydkondensationsprodukt* auf 70—120° erhitzt, dann unter Anwendung eines mäßigen Druckes von etwa 5—50 kg/qcm in eine kalte, zweckmäßig sogar besonders gekühlte Form gespritzt wird, worauf der in bekannter Weise aus der Form ausgestoßene Formkörper in einem Druckkessel bei einem Druck von 5—35 at. gehärtet wird. — 2. dad. gek., daß der Formkörper vor dem Einbringen in den Druckkessel längere Zeit ohne Druckerzeugung bei mäßiger Temp. getrocknet wird, etwa dadurch, daß er für die Dauer von mehr als 10 Stdn. in einem Heizofen auf 50—100° erwärmt wird. — Man erhält nach dem Verf. Formkörper mit rauher Oberfläche, deren Herst. weniger Zeit erfordert als das Preßverf. (D. R. P. 529 902 Kl. 39 a vom 11/4. 1930, ausg. 18/7. 1931.) NOUVEL.

**Chemische Fabriken Dr. Kurt Albert G. m. b. H.**, Amöneburg bei Wiesbaden-Biebrich, *Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Kunstharzmassen mit scharf begrenzten Mischeffekten*, dad. gek., daß man elast. an sich bearbeitungsfähige oder durch die Einw. des Kunstharzes bearbeitungsfähige Hüllen oder Formen mit gleich- oder verschiedenartig gefärbtem oder getrübbtem, fl. Kunstharz füllt, in beliebiger Art in einer größeren starren oder auch elast. Form anordnet, mit fl. Kunstharz umgießt u. alles zusammen in bekannter Weise härtet. (D. R. P. 531 376 Kl. 39a vom 1/11. 1929, ausg. 8/8. 1931.) ENGEROFF.

**Bakelite Corp.**, New York, übert. von **Lawrence C. Byck** und **Gilbert L. Peakes**, Perth Amboy, V. St. A., *Gegenstände mit eingebetteten Verzierungen nebst Herstellungsverfahren*. Eine Kunstharzunterlage von beliebiger Größe im gehärteten oder halbgehärteten Zustande wird geglättet u. darauf ohne Anwendung eines Klebemittels ein Pigment- oder Abziehbild aufgetragen, welches wider Erwärmen gut haften soll. Die Verzierung kann dann noch vergoldet oder gefärbt werden. Zuletzt wird der Körper in eine Form gelegt, mit fl. oder halbf. Kunstharz übergossen u. mit oder ohne Druck gehärtet. Das Enderzeugnis wird dann zu Briefbeschwerern, Schirmgriffen, Pfeifenköpfen usw. verarbeitet. (A. P. 1 815 234 vom 30/6. 1922, ausg. 21/7. 1931.) BRAUNS.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, *Verfahren zur Herstellung von Lacken und Firnissen und nach diesem Verfahren hergestellter Lack oder Firnis*, dad. gek., daß diese mit Hilfe solcher Farbstoffe gefärbt werden, welche durch Vereinigen von unsulfierten Diazoverbb. mit solchen Phenolen, deren 4-Stellung unbesetzt ist, entstehen. (Schwz. P. 145 710 vom 28/11. 1929, ausg. 16/5. 1931.) ENGEROFF.

## XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

**J. Behre**, *Über den Nerv des Kautschuks*. Vf. erbringt den Nachweis, daß die Aufstiegsgeschwindigkeit von Gummilsgg. in Capillaren ein Maß für den Nerv des

Kautschuks ist. Vergleiche mit Stalagmometervers. ergeben, daß tatsächlich die Oberflächenspannung gemessen wird. Ferner wird festgestellt, daß zwischen Nerv u. Zerreißfestigkeit eines Vulkanisats lineare Beziehungen bestehen, die zur Gütebest. von Mischungen herangezogen werden sollten. (Kautschuk 7. 161—65. Sept. 1931.)

ALBU.

**Thomas Midgley jr., Albert L. Henne und Mary W. Renoll**, *Natürlicher und synthetischer Kautschuk*. VII. *Fraktionierte Fällung von natürlichem Kautschuk*. (VI. vgl. C. 1931. I. 1977.) Rohr Kautschuk ist ein Gemisch von acetonlöslichen Harzen, Bzl.-löslichem Kautschuk-KW-stoff u. unl. Eiweißstoffen. Die sogenannten „Harze“ lassen sich im Soxhlet durch Acetonextraktion entfernen. Zur Abtrennung der Eiweißstoffe wird eine neue Methode ausgearbeitet: Sie beruht darauf, daß Rohkautschuk mit einem Gemisch von Bzl. u. A. oberhalb einer bestimmten Temp. eine homogene Lsg. gibt. Kühlt man unter diese bestimmte Temp., die sogenannte „krit. Temp.“ ab, so scheiden sich die Eiweißkörper u. eine kleine Menge Kautschuk aus. In der Lsg. bleibt ein prakt. N-freier Kautschuk-KW-stoff zurück. Die „krit. Temp.“ ist verschieden je nach der Menge Rohkautschuk, A. u. Bzl. Vff. geben Temp.-Konzentrationsdiagramme, die die jeweilige „krit. Temp.“ abzulesen gestatten. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2733—37. Juli 1931. Ohio State Univ.)

BONDY.

**E. A. Hauser**, *Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Mikroskopie und ihre technische Anwendung insbesondere auf dem Kautschukgebiet*. Die „Ultropak“-Einrichtung ist besonders für die Betriebskontrolle wertvoll. Durch die Aufsichtbeobachtung wird die Unters. von Präparaten beliebiger Dicke u. Größe ermöglicht. (Kautschuk 7. 168—69. Sept. 1931.)

ALBU.

**Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc**, Paris, *Mischung aus Kautschuk und Polyvinylderivat*. Rohkautschuk, Kautschuklsg. oder Kautschukmilch werden mit einem nicht fl. Polyvinylderiv. in üblicher Weise gemischt u. vulkanisiert. Das Gemisch ist vor der Vulkanisation in der Wärme sehr plast. u. läßt sich leicht auf der Walze bearbeiten, während es in der Kälte nicht klebrig ist. Als Vinylderiv. verwendet man das Acetat, Formiat, Butyrat, Benzoat, Chlorid, den *Polyvinylalkohol* u. *Polyvinylesteroxyde*. (E. P. 353 194 vom 19/6. 1930, ausg. 13/8. 1931.) PANKOW.

**Anode Rubber Co. Ltd.**, London, *Verfahren zur unmittelbaren Herstellung von Waren aus wässerigen Kautschukdispersionen o. dgl.*, wobei die porösen Tauchformen mit einem Koagulationsmittel überzogen sind u. ihr Inneres an eine Saugleitung angeschlossen ist, dad. gek., 1. daß man den Unterdruck im Innern der Tauchform erst eintreten läßt, wenn an der äußeren Seite der Tauchform sich bereits ein Nd. gebildet hat. — 2. daß der Unterdruck nach dem Herausnehmen der Tauchform aus der Kautschukdispersion so lange aufrechterhalten wird, bis der Nd. genügend verfestigt bzw. getrocknet ist. (Vgl. E. P. 287946; C. 1928. II. 297.) (D. R. P. 532 347 Kl. 39b vom 6/5. 1927, ausg. 27/8. 1931. E. Prior. 20/10. 1926.)

PANKOW.

**Dunlop Rubber Co. Ltd.**, London, **Anode Rubber Co. Ltd.**, Guernsey, **Harry Clarence Young und Charles Hemm**, Manchester, *Herstellung von perforierten Kautschukplatten aus Kautschukdispersionen*. Man überzieht Unterlagen aus Pb, Kautschuk oder auch Zn mit Kautschukmilch, die durch Einw. von Koagulationsmitteln ganz oder teilweise zum Absetzen gebracht wird, legt darauf die k. Unterlagen in eine Heiße Presse u. preßt mit einer entsprechend gemusterten Al-Platte. Der vulkanisierte Kautschuküberzug wird danach, zweckmäßig unter W., von der Al-Platte abgezogen. Man kann in gleicher Weise Hartkautschukmassen wie Scheider für elektr. Sammler herstellen. (E. P. 353 656 vom 1/7. 1930, ausg. 20/8. 1931.)

PANKOW.

**L. Dorogi, I. Dorogi und D. Dorogi & Co. Gummifabrik**, Budapest, *Aufblasbare Hohlkörper aus Kautschuk*. Man legt Kautschukblätter in dem ursprünglichen klebenden Zustand aufeinander. Die die Wandungen des Hohlkörpers bildenden Blätter werden mit das Zusammenkleben verhindernden Mitteln versehen. Die Vereinigung der Ränder erfolgt unter Druck. Man vulkanisiert in der Wärme u. ohne Form. Die Höhe der durch die Vereinigung entstandenen Ränder entspricht mindestens der doppelten Dicke der Kautschukblätter. (Belg. P. 351 007 vom 1/5. 1928, ausg. 7/11. 1928. Ung. Prior. 3/2. 1928.)

DREWS.

**Industrial Process Corp.**, New York, *Vulkanisieren von Reifen* unter Verwendung von Luftsschläuchen u. einem Gemisch zweier Gase als Heizmittel. Um gleichmäßig vulkanisierte Gegenstände zu erhalten, bringt man die Luftsschläuche vorher stets

auf die gleiche gewünschte Anfangstemp. (E. P. 334 695 vom 26/8. 1929, ausg. 2/10. 1930. A. Prior. 26/11. 1928.) PANKOW.

**Goodyear Tire & Rubber Co.**, übert. von: **Cornelis van Rennes**, Akron, Ohio, *Konservierungsmittel für Luftreifen* zwecks Verhinderung des Hartwerdens durch Einw. des Luftsauerstoffs auf den Gummi, bestehend aus Glycerin, dem zur Erhöhung der Viscosität Seife u. ein trocknendes Öl, z. B. Leinöl, zugesetzt wird, — oder aus gebrauchtetem Glycerin, das schon längere Zeit in Luftreifen benützt worden ist u. sich schon verdickt hat, z. B. durch Extraktion von ZnO aus dem Gummi. (A. P. 1 818 937 vom 10/12. 1927, ausg. 11/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Frederick James Kellow**, Weston-super-Mare, *Kautschukmilchmischung*. Man mischt Kautschukmilch mit Zement u. gießt die Mischung in Formen für Fußbodenplatten, Ziegel usw. Durch Einlegen von Latten können die Mischungen verstärkt werden. (E. P. 353 645 vom 30/6. 1930, ausg. 20/8. 1931.) PANKOW.

**Max Deseniss** und **Andreas Nielsen**, Hamburg, *Überzugsmasse*. Man verwendet für Isolierüberzüge auf Gas- u. W.-Röhren eine Lsg. von *Chlorkautschuk* zusammen mit *Pech*, *Teer*, *Asphalt* oder anderen bituminösen Substanzen. Der Mischung können Füllmittel, wie fein gemahlener Asbest, Kieselgur u. dgl., zugesetzt werden. (E. P. 353 311 vom 15/9. 1930, ausg. 13/8. 1931.) PANKOW.

**Dunlop Rubber Co., Ltd.**, London (Erfinder: **Edward Arthur Murphy**, **Robert Gilbert James** und **Douglas Frank Twiss**, England), *Schrumpfeffekt auf Kautschukgegenständen*. (Aust. P. 21 801/1929 vom 13/8. 1929, ausg. 9/9. 1930. E. P. 6/10. 1928. — C. 1930. II. 1293 [F. P. 682 819].) PANKOW.

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

**Jack M. Eichinger jr.**, *Probleme bei der technischen Herstellung von Lävulose*. Bericht über Herst. von Lävulose aus Artischockensaft. Der Einfluß der Konz., pH u. Temp. auf den Verlauf der Inversion, sowie die Wrkg. von Zusätzen von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. HCl wurden eingehend studiert. Tabellen. (Iowa State College Journ. Science 5. 331—33. Juli 1931.) GRIMME.

**James H. Mc Glumphy**, *Probleme bei der technischen Herstellung von Lävulose*. Als Ausgangsmaterial eignen sich sehr gut Artischocken. Soll das Material vor der Verarbeitung gestapelt werden, so muß es bei gelinder Temp. (unter 80°) getrocknet werden. Zu hohe Tempp. führen zur Caramelisation des Zuckers u. Verringerung der Ausbeute. Die Trocknung bietet den Vorteil, daß die störenden Eiweißstoffe koaguliert werden. (Iowa State College Journ. Science 5. 343—48. Juli 1931.) GRIMME.

**Sybil Woodruff** und **Laura Nicoli**, *Stärkegele*. Vff. geben Abbildungen von auf 90° erhitzten 5%ig. Stärke-Wasserpasten, deren Formbeständigkeit geringer wird in der Reihenfolge Mais, Weizen, Reis, Kartoffel, Pfeilkraut, Cassava. (Cereal Chemistry 8. 243—51. Juli 1931. Berkeley, University of California.) HAEVECKER.

**Sprockhoff** und **Wolff**, *Zur Frage der Ergiebigkeit von Kartoffelstärke*. Nochmalige Erwerbung an PARLOW u. DÜLL (vgl. C. 1931. I. 1188). Hinweis auf eigene Verss. (vgl. C. 1931. I. 3524). (Ztschr. Spiritusind. 54. 249—50. 1/10. 1931. Kyritz.) GD.

**Alfred Parlow**, *Über Fehlerquellen in der Bestimmung der Ergiebigkeit (Klebekraft) einer Stärke und Richtlinien zu ihrer Vermeidung*. (Vgl. C. 1931. I. 1188.) Zur Erzielung übereinstimmender Ergebnisse ist nötig: Möglichst schnelle u. gleichmäßige Abkühlung der 3 Min. gekochten Stärkelsg., Ergänzung des durch den Kochvorgang verdampften W. erst nach Erkalten, Temp. beim Aufschließen, schnellste Erwärmung der Stärkelsg. zum Sieden. (Ztschr. Spiritusind. 54. 236—37. 17/9. 1931. Berlin.) GD.

**Lampe**, *Über polarimetrische Bestimmung der Kartoffelstärke, sowie über den Zusammenhang zwischen dem Trockensubstanz- und Stärkegehalt der Kartoffeln*. Krit. Besprechung der Arbeit von SCHÉELE u. SVENSSON (C. 1931. II. 1215). (Ztschr. Spiritusind. 54. 235—36. 17/9. 1931.) GROSZFELD.

**I. A. Tischtchenko**, U. S. S. R., *Diffusionsapparat*. Der App. besteht aus einem vertikalen Rohr, das unten in einen Behälter mit W. mündet u. oben mit einer Haube versehen ist. Die Haube ist mit einem Kondensator u. Vakuumvorr. verbunden. Die Rübenschnitzel wandern von oben nach unten, während das W. durch das Vakuum hochgesaugt wird. Der Saft sowie die ausgelaugten Schnitzel werden kontinuierlich abgeführt. Die Wirkungsweise ist an Hand von Zeichnungen erläutert. (Russ. P. 19 170 vom 4/9. 1925, ausg. 31/1. 1931.) RICHTER.

**Alexis Ssokolow**, Kiew, U. d. S.S.R., *Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Gewinnung von Saft aus Zuckerrüben*, wobei die von unten in einen Diffuseur eingeführten Schnitzel durch einen von oben kommenden W.-Strom ausgelaugt werden, dad. gek., daß durch die Schnitzel am Anfang ihres Weges durch den Diffuseur quer zu ihrer Bewegungsrichtung ein Strom bereits gewonnenen h. Saftes hindurchgeschickt wird, dessen Strömungsrichtung von Zeit zu Zeit von Hand oder selbsttätig umgekehrt wird. An Hand einer Zeichnung ist die Einrichtung erläutert. Vgl. Russ. P. 9 790; C. 1931. I. 2277. (D. R. P. 532 957 Kl. 89 c vom 4/7. 1925, ausg. 7/9. 1931.) M. F. M.

**Manufacture de Produits Chimiques de Jouy-en-Josas (Anciens Établissements Louis Descamps)**, Frankreich, *Reinigen von Zuckersaft* mittels des Einw.-Prod. von gasförmiger oder fl. SO<sub>2</sub> auf ein Hydrosulfit oder Sulfoxylat, z. B. das komplexe NH<sub>4</sub>- u. Zn-Salz der Formaldehydsulfoxylsäure, wovon 50 g zu der Zuckerlsg. u. unmittelbar darauf 50 g fl. SO<sub>2</sub> zugesetzt werden. Nachher werden 80—90 g CaO auf 100 Liter Lsg. zugesetzt. (F. P. 709 264 vom 13/1. 1931, ausg. 5/8. 1931.) M. F. M.

**I. M. Ssokolow**, U. S. S. R., *Verfahren zum Trocknen von Raffinadezucker*. Der Trockenraum, in dem sich der Zucker befindet, wird mit einer Kondensationskammer u. Vakuumpumpe verbunden. Die Luft wird mittels Pumpe unter gleichzeitigem Einleiten von H<sub>2</sub>O-Dampf bei erhöhter Temp. aus dem Trockenraum entfernt, die Pumpe abgestellt u. die Kondensationskammer gekühlt. (Russ. P. 19 176 vom 27/11. 1929, ausg. 31/1. 1931.) RICHTER.

**W. M. Kulikow**, U. S. S. R., *Verfahren zum Reinigen von Melasse*. Die Melasse wird zwecks Entfernung der Nichtzuckerstoffe in A. gel. u. darauf durch Zusatz von Säuren, sauren Salzen oder mittels elektr. Stromes die [H<sup>+</sup>] so weit verändert, bis der isoelekt. Punkt der Salze sowie der anderen Verunreinigungen erreicht ist. (Russ. P. 19 171 vom 15/12. 1926, ausg. 31/1. 1931.) RICHTER.

**Paul Edgard Basset**, Paris, *Verfahren zur Verwertung der Kleberrückstände der Stärkefabrikation*, welche Stärke, Kleberstoffe, Gummi- u. Harzstoffe enthalten, dad. gek., daß die Kleberrückstände mit fl. oder verflüssigten Phenolen oder verflüssigten Phenolen oder Gemischen von Phenolen durchgearbeitet bzw. durchgeknetet werden, worauf eine Abtrennung des die freigelegte Stärke enthaltenden W. von dem in das Phenol bzw. Phenole übergegangenem Gummi- u. Harzstoffe erfolgt. Der wasserunl. Kleber-Phenolkörper wird durch Waschen mit W. von der noch in ihm enthaltenen Stärke abgetrennt. Der unl. Kleber-Phenolkörper wird mit Lösungsm., wie Aceton, A. oder einem Gemisch von Aceton u. A., behandelt u. durch fraktionierte Dest. werden Phenol bzw. phenolartige Körper gewonnen. Die phenolhaltigen Rückstände werden zu neuen Operationen verwendet oder einer fraktionierten Dest. unterworfen, u. die Destillate werden zu neuen Operationen verwendet. (D. R. P. 533 310 Kl. 89k vom 10/3. 1929, ausg. 11/9. 1931. F. Prior. 16/8. 1928.) M. F. MÜLLER.

**Henry Dreyfus**, London, *Verzuckerung von Cellulose* in Dextrine, Zucker u. andere Umwandlungsprodd. durch Imprägnieren mit einer nicht flüchtigen anorgan. Säure von so niedriger Konz. u. bei so tiefen Temp., daß keine wesentliche Hydrolyse eintritt, worauf soviel konz. Säure zugesetzt wird, daß die Cellulose bei höherer Temp. (etwa 100°) hydrolysiert wird. Z. B. werden Sägespäne mit überschüssiger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 20—30% getränkt, abgepreßt u. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 70—80% unterhalb 50° hydrolysiert. (E. P. 354 820 vom 15/5. 1930, ausg. 10/9. 1931.) M. F. MÜLLER.

## XV. Gärungsgewerbe.

**R. H. Hopkins**, *Die physikalische Chemie der Proteine und einige Anwendungen in der Brauerei*. I. *Allgemeines*. Darst. der Theorie des isoelekt. Punktes der Eiweißstoffe u. der Beziehungen zwischen isoelekt. Rk. u. Quellung, Koagulation, Trübung, Viskosität u. Oberflächenspannung. (Journ. Inst. Brewing 37. 413—19. Aug. 1931.) KOLBACH.

**R. H. Hopkins**, *Die physikalische Chemie der Proteine und einige Anwendungen in der Brauerei*. II. *Quellung und Schutzwirkung, mit besonderer Berücksichtigung der Hausenblase und der Klärlösungen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Quellung der Hausenblase erreicht ihr Maximum bei p<sub>H</sub> = 3,3—3,5. Das p<sub>H</sub>-Optimum variiert etwas mit der Herkunft des Präparates, ist aber unabhängig von der Art der Säure. — Die Klärlsgg. (Hausenblase in verd. Säure) können im Bier eine Schutzwirkg. auf Kolloide ausüben u. diese Wrkg. ist um so stärker, je weiter das p<sub>H</sub> des Bieres vom isoelekt.

Punkt des Klärmittels entfernt ist. Der isoelekt. Punkt von drei Proben von Hausenblase lag bei  $p_H = 4,8-5,2$ . (Journ. Inst. Brewing 37. 419—24. Aug. 1931.) KOLBACH.

**Gerhard Viereck**, *Vergleichende Untersuchungen über offene und geschlossene Bottichgärung*. Vergleichende Bierherst.-Vers. in offenen u. geschlossenen Bottichen ( $CO_2$ -Druck 60—80 mm W.-Säule) ergaben keine Geschmacksunterschiede bei den Bieren. Die Hefe aus den geschlossenen Bottichen enthielt weniger tote Zellen u. war gärkräftiger als die aus den offenen. (Wchschr. Brauerei 48. 303—06. 18/7. 1931.) KOLBACH.

**Fritz Emslander**, *Das Schaumschwimmverfahren (Flotation)*. Die Gärungsdecke. Das Entstehen der Gärungsdecke aus Hopfenharz u. Würzeiweiß mit Hilfe der Kohlensäurebläschen wird mit der Erzaufbereitung durch Flotation verglichen. (Wchschr. Brauerei 48. 273—74. 27/6. 1931. Regensburg.) KOLBACH.

**R. Brüchner**, *Über quantitative Beziehungen zwischen Hefenwachstum und Hefenahrung*. Es sollte die Eignung der wichtigsten Zuckerarten (Glucose, Rohrzucker, Invertzucker) für die Gewinnung von Preßhefe bei anorgan. (Ammoniumsulfat) u. organ. (Asparagin) Stickstoffnahrung untersucht werden. Als Nährsalze wurden  $KH_2PO_4$ , NaCl,  $MgSO_4$  u.  $FeSO_4$  verwendet. Bei den Vers. mit  $(NH_4)_2SO_4$  wurde außerdem, als Puffersubstanz, Calciumlactat zugesetzt. Die Würze wurde während der Gärung dauernd belüftet. Vers.-Anordnung siehe im Original. — Gemessen an der Bldg. von Hefetrockensubstanz war bei gleicher Stickstoffnahrung  $[(NH_4)_2SO_4]$  die Eignung der Zuckerarten die folgende: Invertzucker > Saccharose > Glucose. Mit Asparagin als Stickstoffnahrung war die Hefeausbeute höher als mit Ammoniumsulfat, aber die Hefe war eiweißärmer. Der Glykogengeh. der Hefe schwankte zwischen 3,20 u. 14,15%. Die mit Asparagin gezüchteten Hefen waren glykogenreicher als die mit  $(NH_4)_2SO_4$ . Bei Gärtemp. über 27° wurde Milchsäureassimilation beobachtet. — Die Triebkraft der Hefe stieg im allgemeinen mit dem Eiweiß- u. Phosphorgeh. Eiweißreiche Hefen hatten immer einen hohen Phosphorgeh. u. umgekehrt. (Ztschr. ges. Brauwesen 54. 89—92. 101—04. 107—10. 116—18. 127—28. 132—34. 137—41. 19/8. 1931. Dresden, Techn. Hochsch.) KOLBACH.

**A. Chaston Chapman**, *Die Hefezelle: Was sah Leeuwenhoeck?* An Hand der Originalschriften sucht Vf. zu beweisen, daß LEEUWENHOECK wirklich Hefezellen u. Mk. gesehen hat. (Journ. Inst. Brewing 37. 433—36. Aug. 1931.) KOLBACH.

**H. Fink** und **W. Riedel**, *Entgegnung auf die zweite Bemerkung zu unserer Arbeit: Gerbstoffstudien*. II. (Vgl. HEINTZ, C. 1931. II. 1071.) (Wchschr. Brauerei 48. 312—13. 18/7. 1931.) KOLBACH.

**Ottokar Heinisch**, *Die Keimreife der Gerste*. Notreif geerntete Gerste des Jahrgangs 1928 erlangte die Keimreife (höchste Keimfähigkeit) in derselben Zeit wie im Stadium der Totreife geerntete Gerste des Jahrgangs 1930. Warmwasserbehandlung (52°) der Körner erhöhte die Keimfähigkeit. Durch Behandlung der Gerste mit verschiedenen Trockenbeizmitteln des Handels wurde eine Steigerung der Keimfähigkeit u. der Keimgeschwindigkeit erzielt. Diese Resultate deuten darauf hin, daß die Vorgänge, die zur Keimreife des Kornes führen, nicht ident. sind mit den sogenannten Nachreifevorgängen. (Wchschr. Brauerei 48. 293—97. 307—11. 13/7. 1931. Kvasice, Tschechoslowakei.) KOLBACH.

**Jules Ventre**, *Ratschläge für die Weinbereitung*. Prakt. Winke für Verbesserung der Weingärung durch zweckmäßige Schwefelung u. Verwendung von Reinhefen. (Progrès agricole viticole 96. 275—86. 20/9. 1931.) GROSZFELD.

**J. J. Willaman** und **Z. I. Kertesz**, *Die enzymatische Klärung von Traubensaft*. Beschreibung der Klärung mit auf geeignetem Nährboden entwickelten Schimmelenzymen, die die Pektinstoffe teils lösen, teils zusammen mit anderen Trübungen ausflocken. Von diesen hat das Enzym von *Penicillium glaucum* besondere prakt. Bedeutung. (Bull. New York State agricult. Exper. Stat. 1931. TechnBull. Nr. 178. Juni. 13 Seiten.) GROSZFELD.

**Marcel Biron**, *Das Ammoniumphosphat in der Weinbereitung*. Das Salz wirkt durch beide Komponenten günstig auf die Hefe, Weintrübungen wurden nicht beobachtet. (Progrès agricole viticole 96. 289—91. 20/9. 1931.) GROSZFELD.

**L. Heintz**, *Beitrag zur Hopfenanalyse*. Außer den Harzen werden bei der üblichen Extraktion des Hopfens mit Ä. oder PAe. auch Fettsäuren gel., die bei der titrimetr. Best. der Harze Fehler verursachen. Um die Fettsäuren unschädlich zu machen, wurde der Ätherextrakt mit h. absol. A. behandelt. Die Fettsäuren verestern u. können, nach Neutralisation der Harze u. Zusatz von W., mit PAe. ausgeschüttelt werden.

Für das fettsäurefreie Weichharz wurde das Äquivalentgewicht von 360 u. für das Hartharz von 270 festgestellt. — Weder im A.- noch im W.-Extrakt des Hopfens konnte Vf. einwandfrei Gerbstoff nachweisen. (Wchschr. Brauerei 48. 315—20. 325—30. 335—38. 8/8. 1931.)  
KOLBACH.

**J. M. French**, *Bemerkungen zu der colorimetrischen Methode zur Bestimmung der antiseptischen Wirkung des Hopfens*. Es wird eine vereinfachte Vorschrift zur Ausführung der colorimetr. Methode von GUTHRIE u. PHILIP (C. 1930. II. 2846) gegeben. Statt Uranylacetat wird Uranylnitrat zur Erzeugung der Färbung mit den Harzen des Hopfens verwendet. Die Humulon-Vergleichslsgg. werden durch Eisenchloridlsgg. ersetzt. (Journ. Inst. Brewing 37. 436—39. Aug. 1931.)  
KOLBACH.

**E. Rupp**, *Die Fuselöl- und Aldehydbestimmung in alkoholischen Flüssigkeiten*. Auch bei richtiger Ausführung der Fuselölbest. nach KUMAROWSKI-VON FELLEBERG wurden ungeklärte Abweichungen bis zu 20% beobachtet. Die Aldehydbest. mit Fuchsin-SO<sub>2</sub> ist zur colorimetr. Messung ungeeignet. Verluste bei der Dest. des Aldehyds sind durch möglichste Verkleinerung des Dest.-Kolbenvol. zu verringern. Vorteile als Vorlage bietet das WEINHOLD-Gefäß bei Kühlung mit CO<sub>2</sub>-Schnee. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 215—17. Juli/Aug. 1931. Berlin.)  
GROSZFELD.

**G. Reif**, *Der Nachweis des Benzalsorbit beim Werderschen Sorbitverfahren durch eine Farbreaktion mit Aceton*. Der nach WERDER (C. 1929. I. 2599) dargestellte Benzalsorbit wird sorgfältig zweimal mit 3—10 ccm (je nach Menge Nd.) mit Eis gekühlter Mischung von 30 Voll. absol. A. u. 70 Voll. PAe., dann mindestens zweimal mit je 10 ccm PAe. ausgewaschen u. bei Zimmertemp. getrocknet. 0,02—0,03 g dieses Rückstandes gibt man mit 0,9 ccm W. + 0,3 ccm Aceton in ein Reagensglas, läßt auf die Mitte der Fl.-Oberfläche 0,52 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tropfen u. schüttelt sofort kreisförmig um. Bei Ggw. von Benzalsorbit entsteht nach einigen Min. orangefarbene Färbung, Maximum nach 15 Min. Mit Benzalmanit tritt keine Lsg. der Krystalle, höchstens schwache Gelbfärbung ein. — Die Rk. beruht auf Spaltung des Benzalsorbit in Überführung des Benzaldehyds in Dibenzalacetone. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 82—86. Juli/Aug. 1931. Berlin, Reichsgesundheitsamt.)  
GROSZFELD.

**J. M. Gallart**, *Die fluoreszierenden Indikatoren bei Aciditätsmessungen farbiger Weine*. (Bemerkungen zu der Arbeit von Y. Volmar und J. M. Clavera.) Vf. stellt fest, daß in der Arbeit von VOLMAR u. CLAVERA (C. 1931. II. 149) nicht berücksichtigt sei, daß die im Wein enthaltenen organ. Säuren als schwache Säuren einen Neutralisationspunkt von pH > 7 aufweisen. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 29. 490—93. Juli/Aug. 1931. Saragossa, Univ.)  
R. K. MÜLLER.

**José Maria Clavera**, *Die fluoreszierenden Indikatoren bei Aciditätsmessungen farbiger Weine*. Erwiderung auf die Kritik von GALLART (vorst. Ref.). Unter Hinweis auf neuere Arbeiten anderer Autoren legt Vf. dar, daß die zur Herst. von pH = 7 erforderliche Alkalimenge ein brauchbares Maß für die Gesamtacidität eines Weines bildet. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 29. 494—96. Juli/Aug. 1931. Granada, Univ.)  
R. K. MÜLLER.

**John Henry Collett, & Co. Ltd.**, Gloucester, England, *Behandlung von carbonathaltigem Wasser für Brauereizwecke* mit Kalk u. CaCl<sub>2</sub>, Erhitzen u. Zusatz von Säure, um die Hydroxyde u. Carbonate, die in dem W. verblieben waren, zu binden. (E. P. 355 069 vom 18/9. 1930, ausg. 10/9. 1931.)  
M. F. MÜLLER.

**M. S. Filossofow**, U. S. S. R., *Verfahren zum Neutralisieren von Citronensäure beim Gärprozeß*. Als Neutralisationsmittel verwendet man die, gegebenenfalls sterilisierten, Filterrückstände der Zuckerfabrikation. (Russ. P. 19 622 vom 30/6. 1927, ausg. 31/3. 1931.)  
RICHTER.

**Aktiebolaget Separator**, Schweden, *Gewinnung von Hefe aus Melasse*. Um die Hefe aus der vergorenen Maische zu gewinnen, wird diese zentrifugiert. Der Schleuderinhalt, bzw. das Konzentrat wird mit W. verd. u. in einer anderen Schleuder zentrifugiert. Dies Verf. wird kontinuierlich ausgeführt. (F. P. 710 413 vom 3/2. 1931, ausg. 22/8. 1931. Schwed. Prior. 5/2. 1930.)  
M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Darstellung von jodhaltiger Hefe*. Man versetzt eine 1%ig. von der Hydrolyse von Mais- oder Kartoffelstärke hergestammte Zuckerlsg. oder Melasse mit (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. kristallin. MgSO<sub>4</sub> u. gibt Hefe hinzu, wobei man 1—2 Stdn. auf 30° erwärmt. Sobald die Gärung einsetzt, fügt man eine alkoh. J.-Lsg. hinzu. Mit Fortgang der Gärung fügt man weitere Mengen J u. NH<sub>3</sub> hinzu, preßt dann die Hefe ab u. trocknet sie. Das Prod. enthält

je g Trockensubstanz 1200  $\gamma$  Jod  $1\gamma = \frac{1}{1,000,000}$  g). Hierzu vgl. auch D. R. P. 528 258; C. 1931. II. 1072. (E. P. 354 611 vom 6/10. 1930, ausg. 3/9. 1931.) ALTPETER.

Die Hefereinzucht in der Entwicklungsgeschichte der Brauerei. Berlin: Ges. f. d. Geschichte u. Bibliogr. d. Brauwesens E. V. 1931. (166 S.) 4<sup>o</sup>. = Veröffentlichungen d. Ges. f. d. Geschichte u. Bibliogr. d. Brauwesens E. V. nn. M. 8.50.

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

**G. H. Ferguson**, *Die Kühlung und deren Beziehung zur Hygiene*. Besprechung der Grundlagen der Lebensmittelkonservierung, besonders durch künstliche Kälte, der wichtigsten Gefriermedien u. des Silicagelsystems, im Zusammenhange. (Canadian Engineer 61. Nr. 7. 13—14. 53—54. 57. 18/8. 1931. Ottawa, Dep. of Pensions and National Health.) GROSZFELD.

**R. C. Roark**, *Neue Durchgasungsmittel zur Beseitigung der Insektenplage bei Nahrungsmitteln*. (Vgl. C. 1931. I. 3405.) Von 300 im U. S. Dep. of Agriculture in den letzten 10 Jahren geprüften Stoffen erwiesen sich Äthylendichlorid + CCl<sub>4</sub>, Äthylenoxyd u. Äthylformiat als die aussichtsreichsten u. für den Menschen ungefährlichsten Mittel. Äthylenoxyd wird außerdem zum Schutze gegen Feuersgefahr in Mischung mit 9 Tln. CO<sub>2</sub>, genannt *Carboxide*, in Stahlflaschen verwendet. (Food Industries 3. 398—99. Sept. 1931. Washington, Bureau of Chemistry and Soils.) GROSZFELD.

**H. Diller**, *Die Wirkung von Benzoylperoxyd als Mehlbleichmittel bei der Bereitung von Roggenbrot*. Bei Roggenmehl sank durch Zusatz des benzoylperoxydhaltigen Bleichmittels (20 g auf 100 kg Mehl) der Gasolinwert (Färbung) auf  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  des Anfangswertes. Die Sauerteigstufen zeigten etwas erhöhten Säuregrad. Die Gärfähigkeit war vermindert, ebenfalls das Vol. der Brote. Die Brotporen waren größer, die Elastizität der Brote wie der Lockerungsgrad verringert. Das Brot aus gebleichtem Mehl zeigte erhöhten Wassergeh., erhöhten Säuregrad u. hellere Krume, also Vortäuschung eines weniger ausgemahlten Mehles. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 255—65. Juli/Aug. 1931. Bautzen, Unters.-Anst. von Prof. HAUPT.) Gd.

**A. Helm**, *Sind Vergiftungen durch mit Pflanzenschutzgiften behandeltes Obst möglich?* Die Spritzung der Obstbäume kurz nach der Blüte bedingt, daß nur winzige, unschädliche As-Mengen in der Frucht zurückbleiben. Ähnlich bei Wein. (Ztschr. Ernähr. 1. 265—67. Sept. 1931. Kleinsteinstenberg.) GROSZFELD.

**H. Serger** und **K. Clarck**, *Sauerkraut und seine verschiedenen Herstellungsarten*. Angaben für die techn. Darst. des Sauerkrautes (freiwillige Säuerung, Säuerung unter Säurezusatz, Sterilisation usw.). (Ztschr. Volksernährung Diätkost 6. 273—74. 20/9. 1931. Braunschweig.) GROSZFELD.

**H. Will**, *Pflanzenrohsäfte*. Einige Angaben zur Herst. von Gemüse- u. Pflanzenrohsäften. (Apoth.-Ztg. 46. 955—56. 31/7. 1931. Berlin.) SCHÖNFELD.

**Francis P. Griffiths**, *Die Halbarmachung von Fruchtsäften mittels Filtration*. Hinweis auf die Vorteile der EntkeimungsfILTER. Skizzen von Entkeimungsanlagen u. deren Besprechung. (Glass Packer 10. 460—61. Sept. 1931.) GROSZFELD.

**Z. I. Kertesz** und **E. L. Green**, *Faktoren, die den Pektingehalt von Apfeltrestern bei der Aufbewahrung beeinflussen*. In dem künstlich infizierten Material trat bei 20% oder weniger W. kein Schimmelmwachstum auf, bei 33% nahm das in W. I. Pektin durch Schimmel ab, bei 50% W. auch das erst mit Säure extrahierbare. (Bull. New York State agricult. Exper. Stat. 1931. TechnBull. Nr. 179. 12 Seiten. Juni.) GROSZFELD.

**Paul Koenig**, *Nicotinverminderung und -vermehrung in der Tabakpflanze*. Ausführlicher Bericht über Züchtungsergebnisse (vgl. C. 1931. II. 786). (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 87—93. Juli/Aug. 1931. Forchheim bei Karlsruhe, Tabakforschungsinst.) GROSZFELD.

**C. Pyriki**, *Über das Auftreten von Nicotin in Zigarettenrauch*. Ein äußerst geringer Übergang von Nicotin in den Rauch (unter 10 mg/100 g) tritt erst bei Nicotingeh. des Tabaks von etwa 0,3% bei schnellem, etwa 0,5% bei langsamem Rauchen ein. Der Nachweis so kleiner Mengen Nicotin nach PFYL u. SCHMITT (C. 1927. II. 2634) im Rauch ist unsicher. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 95—98. Juli/Aug. 1931. Dresden.) GROSZFELD.

**Petri**, *Zur Beurteilung des Nicotiningehaltes der Tabake*. Vorgeschlagene Grenzwerte für nicotinfrei 0,1, für nicotinarm bei Zigarren 0,75, bei Schneidetabaken u. Zigaretten



0,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der Trockenmasse. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 126—28. Juli/Aug. 1931. Koblenz.) GROSFELD.

**O. Tonn**, *Betrachtungen über die Antinicotinmittel „Nicoton“ und „Bonicot“*. Nicoton war aromatisiertes dest. W. u. für die Nicotinentziehung bei Zigarren u. Zigaretten wirkungslos. Bonicot bewirkte deutliche Abnahme des Nicotiningeh. Starke Nicotinabnahme trat auch durch Wattefilter mit W. im Mundstück ein. Zahlenwerte in Tabelle. (Pharmac. Tijdschr. Nederl.-Indië 8. 369—73. 1/9. 1931. Bandoeng, Militair-Scheik. Lab.) GROSFELD.

**P. Herrmann** und **L. Vogeler**, *Calciumlactat als Treibmittel in Backpulvern*. Von NaHCO<sub>3</sub> werden selbst bei 100° erst 17<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der theoret. Menge CO<sub>2</sub> ausgetrieben. Ca-Lactat + NaHCO<sub>3</sub> macht mit Zeit u. Temp. steigende Mengen CO<sub>2</sub> frei, bei 100° in 20 Min. 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, dagegen Weinsäure + NaHCO<sub>3</sub> bereits bei 40° in kurzer Zeit 84,2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, nach 10 Min. bei 80° 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Der Vorteil der Lactatpulver liegt also im backtechn. wertvolleren Nachtrieb. — Beschreibung einer neuartigen Vorr. mit Zers.-Gefäß im Heizschrank, Auffangen des CO<sub>2</sub> unter Durchleitung von N<sub>2</sub> im Kaliapp. Einzelheiten u. Zeichnung im Original. (Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. 1931. 162—64. 25/9. Byk-Guldenwerke. Berlin.) GROSFELD.

**O. Bähr** und **O. Wille**, *Über Zwiebelverfärbung und ihre Verhinderung*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1931. II. 1777 referierten Arbeit. (Fischwirtschaft 7. 86—96. Juni-Juli 1931. Wesermünde, Inst. f. Seefischerei.) GROSFELD.

**A. Behre** und **G. Ulex**, *Über Konservierungsmittelversuche bei Fischdauerwaren*. Bei Bratmarinaden war durch Konservierungsmittel keine längere Haltbarkeit zu erzielen, bei Geleeware hat sich 0,15<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bewährt, bei Kaltmarinaden 0,05<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Hexamethylenetetramin. Bei Lachs u. Lachsersatz ist Salicylsäure am wirksamsten, aber gesundheitlich bedenklich, ähnlich p-Chlorbenzoesäure; p-Oxybenzoesäure u. deren Ester erscheinen zulässig. Bei Krebschwänzen ist nur Hexamethylenetetramin brauchbar. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 58—80. Juli/Aug. 1931. Altona, Untersuchungsanstalt für Lebensmittelchemie usw.) GROSFELD.

**M. J. Alquier** und **G. Silvestre de Sacy**, *Quantitative und qualitative Änderungen in der Milchproduktion bei der Kuh unter dem Einflusse der Kastration*. Die Kastration hemmt nur wenig den n. Rückgang der Ergiebigkeit der Milchdrüse, bei einigen Rassen überhaupt nicht; sie erhöht auch nicht die Produktion an Butter u. Käse. Auch der biolog.-therapeut. Wert der Milch wird nicht erhöht. (Lait 11. 473—86. 712—25. Mai 1931.) GROSFELD.

**E. Tchetcheroff**, *Untersuchung und Anomalien des Colostrumfettes*. Die Anomalie des Fettes aus Colostrummilch im Vergleich zum n. MilCHFett besteht lediglich in einer niedrigeren POLENSKE-Zahl (um 3—5, im Durchschnitt 4). — Für die Gewinnung des Milchfettes werden folgende Methoden empfohlen: Fällen des Caseins mit CuSO<sub>4</sub> (10 ccm FEHLINGSche Lsg. für 100 ccm Milch), Filtrieren des Serums, Trocknen, Vermischen mit Sand u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Extraktion des Fettes mit Ä. Man kann auch das Casein in der Siedehitze mit HCl abtrennen, dann h. filtrieren, auswaschen, extrahieren. Colostrumfett, 3 Tage nach dem Kalben, hatte die RMZ. 33,21, POLENSKE-Zahl 1,81, Xylolzahl 25,24, VZ. 225,2, JZ. 39,0; die Analyse wurde nach der C. 1928. II. 301 beschriebenen Methode ausgeführt. (Matières grasses-Pétrole Dérivés 23. 9198—9202. 15/6. 1931. Brüssel.) SCHÖNFELD.

**Rinjiro Sasaki** und **Eikichi Hiratsuka**, *Über die Phosphatide der Kuhmilch*. (Vgl. C. 1931. II. 338.) Es wurden zwei Phosphatide, Myristolaurolecithin (0,003<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) u. Palmitolaurocephalin (0,007<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) isoliert u. durch vollständige Analyse identifiziert. Sonstige, insbesondere ungesätt. Phosphatide fehlen. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 7. 99—101. März 1931. Tokyo, Univ.) GROSFELD.

**Esther B. Hardisty**, *Der Eisengehalt von flüssiger und von Milchpulvermilch*. Die durch Naturmilch, gekochte Milch u. Sprüh-Milchpulvermilch mit n. Fe- u. Cu-Geh. eintretende Ernährungsanämie blieb mit Milchpulvermilch mit 4-fach erhöhtem Fe-Geh. aus (2-facher Fe-Geh. genügte noch nicht). Erhöhung des Fe- u. Cu-Geh. bei fl. Milch durch anorgan. Zusätze oder über die Aschenbestandteile gewährte geringeren Schutz gegen Anämie als Milchpulvermilch ohne Ergänzungen. (Arch. Pediatrics 48. 108—16. Febr. 1931. New York.) GROSFELD.

**C. J. Babcock**, *Die Steifheit von Sahne unter dem Einfluß bestimmter Faktoren in ihrer Zusammensetzung und Behandlung*. Die Steifheit der Sahne, meßbar durch die Viscosität, wird in erster Linie durch die Eigg. der Fettphase beeinflusst. Erhöhend wirken: Zunahme des Fettgeh., niedrige Temp., besonders langsame Kühlung, Alte-

rung, spontane Aufrahmung (statt des Zentrifugierens), Aufbewahrung der Milch bei 4°, Homogenisierung, Zunahme der fettfreien Trockenmasse. Erniedrigend: Pasteurisierung (auch der Milch), Gefrierenlassen, Rehomogenisierung. Von wenig oder keinem Einfluß sind: Einstellung auf bestimmten Fettgeh., Säuregeh., wenn unter 0,3%. — Weitere Einzelheiten im Original. (Milk Plant Monthly 20. Nr. 9. 23—26. 70—77. Sept. 1931.) GROSZFELD.

**G. Koestler**, *Physikalisch-chemische Betrachtungen über Käse*. Darst. der Milch als physikal.-chem. Übergangssystem zum Käse, der Käse als Gel, Theorie der Gelbildung u. Quellung. Kolloidchem. Unters.-Verf. für Emmentalerkäse, im besonderen Ermittlung des Härtegrades, Best. der Elastizität auf Druck u. Zug, sowie der Zerreibfestigkeit. (Landwirtschl. Jahrbch. Schweiz 45. 421—45. 1931.) GROSZFELD.

**G. Koestler** und **H. Hostettler**, *Untersuchungen über die Natur des bei sogenannten „Nachgärungen“ im Emmentalerkäse auftretenden Gases*. Nach den Verss. mit besonderer Vorr. zur Entnahme des Gases enthält das zur Zeit der Hauptgärung vorwiegend aus den Augen des Käses stammende Gas n. nur Spuren H<sub>2</sub> (< 1% im N<sub>2</sub>- u. O<sub>2</sub>-freien Gasrest). Der von Frühlähungen (Gasentw. vor der Hauptgärung) herührende H<sub>2</sub> läßt sich im geschmacksreifen Käse noch nachweisen. Das Gas aus den nachgärenden Käsen entspricht in der Zus. dem der Hauptgärung, so daß die Nachgärung als wieder einsetzende Propionsäuregärung anzusehen ist u. statt durch Infektionsverhütung besser durch geeignete Führung der Hauptgärung bekämpft wird. (Landwirtschl. Jahrbch. Schweiz 45. 446—65. 1931. Liebfeld-Bern, Eidgen. milch-wirtschaftl. u. bakteriolog. Anstalt.) GROSZFELD.

**F. W. Sieber** und **H. Dietmann**, *Die Bestimmung wasserlöslicher Mineralstoffe in Nahrungsmitteln mittels Dialyse*. Bericht über günstige Ergebnisse bei Best. von NaCl in Eigelb, Fleisch u. Käse, sowie von KNO<sub>3</sub> in Fleisch durch Dialyse. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 266—71. Juli/Aug. 1931. Stuttgart, Inst. Dr. HUNDESHAGEN u. SIEBER.) GROSZFELD.

**Fr. Härtel**, *Allgemeine Richtlinien für die Beurteilung der Zuckerwaren des Handels*. Zusammenhängende Darst. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 242—52. Juli/Aug. 1931. Leipzig.) GROSZFELD.

**F. Härtel**, *Bestimmung des Zuckers in „Convertit“ und „Invertin“ enthaltenden Marzipanwaren*. Invertierungsverss. mit dem amerikan. „Convertit“ u. „Invertinpräparat-MERCK“, die die Marzipanwaren durch teilweise Inversion des Zuckers weicherhalten sollen. Bei der Unters. ist die Wrkg. des Invertins durch Lsg. des Marzipans in sd. W. aufzuheben. In konz. Zuckerlsg. oder in festem Marzipan verläuft die Inversion sehr langsam. Das Invertin-MERCK war frei von Zymase u. Diastase. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 253—55. Juli/Aug. 1931. Leipzig.) GROSZFELD.

—, *Die Qualitätsbeurteilung von Fruchtsäften*. Besprechung der neueren Fortschritte in der Ausführung der Sinnenprüfung u. chem. Analyse. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 52. 479—80. 8/9. 1931.) GROSZFELD.

**A. Beythien**, *Leitsätze für die Beurteilung von Brauselimonaden und Brauselimonadensirupen*. Angabe u. Begründung der Kommissionsvorschläge. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 221—28. Juli/Aug. 1931. Dresden.) GROSZFELD.

**Hugh Earl Allen** und **Albert Gilbert Mc Caleb**, Chicago, *Herstellung von Würzen für Nahrungsmittel*. Man verreibt eine kleinere Menge von Gewürzölen, z. B. Pfefferöl, mit einer größeren Menge Zuckerpulver u. verrührt die M., bis sie in einen halbpulverförmigen Zustand übergeht. (E. P. 355 089 vom 7/10. 1930, ausg. 10/9. 1931.) SCHÜTZ.

**Harry William Cox** und **Donald Henry Moore**, Weston-super-Mare, *Kaugummi*. (Nachtrag zu E. P. 343 242; C. 1931. I. 2953.) Als Gummi verwendet man Chiclekautschuk, der geschmolzen u. mit der Glucose u. danach mit den übrigen Zusätzen gemischt wird. (Aust. P. 30 480/1930 vom 1/12. 1930, ausg. 28/5. 1931. E. Prior. 18/12. 1929.) PANKOW.

**Paul Carpenter**, Glenview, übert. von: **Charles E. Dellenbarger**, Chicago, *Herstellung von Kaugummi u. dgl.* Man erhitzt Gummi mit Paraffin nach u. nach von 95° auf 170° bei einem Druck von 1—2 at unter Zusatz von harzartigen Stoffen, sowie KW-stoffen u. einem ölhaltigen Prod., wie Kakaoöl, bis eine plast. u. schmiegsame gummiartige M. entsteht. (A. P. 1 786 831 vom 24/4. 1922, ausg. 30/12. 1930.) SCHÜTZ.

**Apotekarnas Kemiska Laboratorium Aktiebolag**, Stockholm, *Herstellung von Kaugummi*. Man behandelt den Chicle-Gummi u. dgl. oder einen Teil davon mit einem alkal. Mittel, z. B. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. oder mit einer Säurelsg., z. B. Essigsäure, worauf

der Gummi mit einem Peroxyd, z. B.  $H_2O_2$ , gebleicht wird. Nach dem Auswaschen mit W. wird das Prod. mit Zucker u. Geruchsmitteln versetzt. (E. P. 351 442 vom 21/12. 1929, ausg. 23/7. 1931. Schwed. Prior. 22/12. 1928.) SCHÜTZ.

**Alexandre Augustin Florentin Gauducheau**, Frankreich, *Herstellung von Fleischprodukten*. Man setzt den nach F. P. 628 167 zur Injektion in den Blutkreislauf oder in die Adern der Tiere in Betracht kommenden Fetten oder Salzslgg. schmackhafte Würzen u. dgl. von einer stärkeren Konz. zu, als sie sonst in der Küche zur Verwendung kommen. (F. P. 39 026 vom 25/8. 1930, ausg. 26/8. 1931. Zus. zu F. P. 628 167; C. 1928. I. 1240.) SCHÜTZ.

**Demofilo Vitorique Merius**, Spanien, *Fischkonserven*. Man verwendet zum Konservieren von *Sardinen* u. dgl. neben oder an Stelle des üblichen *Olivenöls* *Arachisöl*. (F. P. 38 892 vom 21/7. 1930, ausg. 8/8. 1931. Span. Prior. 15/2. 1930. Zus. zu F. P. 684 376; C. 1930. II. 2323.) SCHÜTZ.

**Aktiebolaget Emissionsinstitutet**, Stockholm, *Erhöhen des Fettgehaltes der Milch*. Man gibt zur Milch Öl oder Fett vom F. 32°. Das Öl wurde bei 32° mit H gehärtet. Die Einführung des Öles oder des Fettes in die Milch erfolgt durch Zerstäubung unter einem Druck von 175 at. (Belg. P. 355 605 vom 8/11. 1928, ausg. 31/5. 1929.) DREWS.

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

**E. M. Olechnowitsch**, *Bleicherden des Leningrader Bezirks*. Zwei Sorten des Kembrijtons haben sich als brauchbar für die Entfärbung von fetten Ölen erwiesen. Bei der Leinölenfärbung wurde eine Zunahme der JZ. nach Einw. der Bleicherde beobachtet. (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ.: Chimitscheskii Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 4. 389—93. 1931.) SCHÖNFELD.

**J. Großfeld und F. Battay**, *Über die Bestimmung der Buttersäure und Capronsäure in Speisefetten*. (Vgl. C. 1931. II. 339.) Die Buttersäurezahl ( $B$ ) steht zum Geh. an Buttersäure ( $A_1$ ) u. Capronsäure ( $A_2$ ) in folgender einfacher Beziehung:  $B = R_1 A_1 + R_2 A_2$ , wobei  $R_1$  ( $R_2$ ) betragen für Kakaofett 36,1 (85,5), Butterfett 30,3 (84,0), Schweinefett 26,4, Cocosfett 26,2. An Verhältniszahlen der Teilungskonstanten nach BERTHELOT für wss. Lsgg. von Buttersäure u. Capronsäure ( $K_1/K_2$ ) wurden gefunden gegen: Ä. 10, Bzl. u. Toluol 20, Xylol 21, PAe. 26, Bzn. 31, Petroleum 34, von denen PAe. prakt. vorzuziehen ist. Bei Änderung der Konz. war die Teilungskonstante für Buttersäure u. Capronsäure nicht konstant, bei Verdünnung erheblich ansteigend. Empir. Kurven für Säureabnahme in % ( $A$ ) von wss. Buttersäure- u. Capronsäurelsgg. bei Ausschütteln mit gleichem Vol. PAe., daraus berechnete Tabelle im Original. Für Mischungen entsprach  $A$  der Mischungsregel, so daß Capronsäureanteil ( $C$ ) zu  $A$  u. Abnahme bei reiner Capronsäure ( $K_c$ ) u. bei reiner Buttersäure ( $K_b$ ) in folgender Beziehung steht:  $C = 100 (A - K_b) / (K_c - K_b)$ . Tabelle für  $100 / (K_c - K_b)$  u.  $K_b$  aus dem Titrationswerte ( $T = \text{ccm } 0,02 \text{ N für } 50 \text{ ccm}$ ) des  $B$ -Destillates. Der Capronsäuregeh. entspricht der Formel:  $A_2 = C P_2 T$ , wobei  $P_2$  für Butterfett 0,00482, Cocosfett 0,00548, Kakaofett 0,00396, Schweinefett 0,00542, der Buttersäuregeh.:  $A_1 = (100 - C) \cdot P_1 \cdot T$ , wobei  $P_1$  für Butterfett 0,00129, für Kakaofett 0,00127 betrug. Tabelle zur Ablesung des Geh. an  $A_1$  u.  $A_2$  bei Butterfett aus  $T$  u.  $A$  nach näher beschriebener Arbeitsvorschrift. 32 Proben Butterfett enthielten im Mittel Buttersäure 3,73, Capronsäure 1,72%, Schwankungen  $\pm 6,6$  bzw.  $\pm 16,8\%$ . Korrelationsfaktor für  $A_1$  u.  $A_2$ :  $r = +0,70$ ;  $f = \pm 0,061$ ; dgl. für  $A_1$  u.  $B$ :  $r = +0,89$ ;  $f = \pm 0,025$ . Cocosspeisefett enthielt 0,61% Capronsäure. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 99—126. Juli/Aug. 1931. Berlin, Pr. Landesanst. f. Lebensmittel- usw. -Chemie.) GROSFELD.

—, *Rilanwachs, ein neuer synthetischer Wachskörper und seine Verwendung für Schuhcremes, Bohnermassen und sonstige Poliermittel*. Das von den Deutschen Hydrierwerken synthet. hergestellte Rilanwachs ist ein vollwertiger Ersatz für Carnaubawachs; Eigg.: F. 84—85°, D. 0,9893; SZ. ca. 25, VZ. 155, EZ. 130. Hauptanwendung in der Putzmittelindustrie. (Seifensieder-Ztg. 58. 547—48. 13/8. 1931.) SCHÖNFELD.

**Hermann Schumacher**, *Opopanax, seine Bedeutung für Seifenparfüme, Anwendungsbeispiele*. (Österr. Seifen-Fachbl. 2. 213—15. 1/9. 1930.) SCHÖNFELD.

**Otto Gerhardt**, *Zur Verfügbbarkeit von Riechstoffen in Seifen*. I. *Vanillin und Heliotropin*. Die Verfärbung von weißen Seifen durch Vanillin kann stark zurückgedrängt werden, wenn man es in der Kombination: 3% Vanillin, 47% Hydroxal S u. dgl. u. 50% Terpeneol anwendet. Voraussetzung ist jedoch Verwendung einer neutralen (bis 0,04% freies Alkali), ganz wenig Cocosöl enthaltenden Seife. Auch ein Zusatz von

*Geraniol* wirkt gleich. Kombiniert man Vanillin (3—5%) mit 10—25% *Benzaldehyd* oder *Anisaldehyd* u. setzt den Rest zu 100% an Zedernholzöl zu, so tritt ebenfalls erst nach 3—5 Monaten Verfärbung der Seife ein. Es zeigte sich, daß 1—5% Vanillin, in Kombination mit Oxycitronellalprodd., ferner mit beständigen Ketonen vom *Yonon*-typus, dann mit *Cumarin* u. reichlich mit Terpenalkoholen u. Terpenen oder Sesquiterpenen, fixiert durch 1—2% Harzfixateure, beständige, d. h. bis 1 Jahr im Licht lagerfähige Kompositionen liefern. Vanillin u. Moschusse u. Anthranilate vertragen sich schlecht. *Äthylvanillin* (Bourbonal H. & R.) färbt sich weniger stark als Vanillin. Die Neigung zum Verfärben ist bei *Heliotropin* nur wenig schwächer als bei Vanillin, aber es gelingt, durch Kombinieren mit viel Alkoholen u. Terpenen die Färbung in Seifen herabzudrücken. (Seifensieder-Ztg. 58. 467—68. 9/7. 1931.) SCHÖNFELD.

**A. G. Kuhlmann**, *Vereinfachte Extraktionsanlage für Laboratorien*. Das Verf. beruht auf der Feststellung des Gewichtsunterschiedes des absol. trockenen Stoffes vor u. nach Extraktion. Zur Aufnahme der Einwaage dient ein Glasgefäß, dessen Boden mit SCHOTTscher Glasfilterplatte versehen ist. Der App. dient zur Massenfettbest. Als Extraktionsfl. wird Trichloräthylen verwendet. (Chem. Apparatur 17. 123—25. 1930. Moskau.) SCHÖNFELD.

**R. H. Fash**, *Revidierte Vorschriften des Komitees für Lösungsmittel*. Nach einem Bericht der American Oil Chemists' Society scheint PAe. vom Pentantyp mit geringem Geh. an Hexan u. Iso-KW-stoffen für die *Ölextraktion* bei Ölbest. das geeignetste Lösungsm. zu sein. Die Konstanten einer solchen werden angegeben. (Oil Fat Ind. 8. 311—12. Aug. 1931.) SCHÖNFELD.

**E. L. Lederer**, *Die physikalisch-chemischen Methoden zur Reinheitsbestimmung von Fettsäuren*. Krit. Betrachtungen über die Leistungsfähigkeit verschiedener Methoden für die Erkennung der Reinheit von Fettsäuren, wobei sich Vf. zunächst auf das binäre Gemisch *Laurinsäure-Myristinsäure* beschränkt. Die bisher genaueste Methode ist die dilatometr. F.-Best. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 38. 243—46. 29/8. 1931. Hamburg.) SCHÖNFELD.

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

**H. Ellis**, *Schimmelschäden bei Textilwaren*. Alle Textilmaterialien sind der Schädigung durch Schimmelpilze ausgesetzt, deren Lebensbedingungen 1. feuchte Atmosphäre, 2. Nahrung u. 3. genügender Luftzutritt sind. Der gewöhnliche grüne Schimmel rührt von *Penicillium*arten her. Zur Erkennung schimmelbefallener Stellen trinkt man diese mit einer Mischung von 50 ccm *Lactophenollsg.* (20 ccm Milchsäure, 20 g Phenol, 40 ccm Glycerin u. 20 ccm W.) u. 10 ccm gesätt. Lsg. von Baumwollblau; nur die befallene Cellulose färbt sich blau an. Ein sicheres techn. Desinfektionsmittel gegen das Auftreten von Schimmel auf Textilien ist zur Zeit noch nicht bekannt. (Textile Recorder 49. Nr. 579. 40—41. Nr. 580. 25. 15/7. 1931.) FRIEDEMANN.

**Chas. E. Mullin** und **Howard L. Hunter**, *Die chemische Konstitution von Wolle und Seide*. II. *Die Proteine im allgemeinen und Wolle und Seide im besonderen*. (I. vgl. C. 1931. II. 2532.) An Hand der einschlägigen Literatur werden die Proteine besprochen u. zwar: Proteine im allgemeinen, die lebendige Zelle, Eigg. der Proteine, die einfachen u. zusammengesetzten Proteine u. die Proteinderiv., Analyse u. Synthese der Proteine, die *Albuminoide*, ihre Hydrolysierprodd. u. ihr N-Geh., die *Collagene*, die *Gelatine*, *Elastin*, *Reticulin*, *Fibroin*, *Sericin* u. *Keratin*. (Textile Colorist 53. 599—603. Sept. 1931.) FRIEDEMANN.

**H. Doehner**, *Die Biologie des Maulbeerspinners (Bombyx mori)*. (Melliands Textilber. 12. 501—03. Aug. 1931. München.) SÜVERN.

**V. Rebière**, *Die Extraktion der in der Seide enthaltenen Öle und Seifen*. Die Rohseide wird zwecks besserer Verarbeitung gewöhnlich mit Seifen, Türkischrotölen u. deren Emulsionen behandelt. Zur Entfernung dieser Fettkörper hat sich Aceton am besten bewährt; A. geht mit der Seide gefärbte Verb. ein, u. auch die gechlorten Lösungsm. reagieren chem. mit der Seide. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 6. 1259 bis 1261. Aug. 1931.) FRIEDEMANN.

**George W. Searell**, *Einfache Analysenmethode, die die Bewertung löslicher Öle zum Erweichen von Seide erleichtert*. Anweisungen für die Analyse von lösl. Ölen zum Erweichen von Rohseide. Beim abgekürzten Gang wird das Aussehen (Farbe, Geruch), Säure- u. Alkaligeh. u. Beständigkeit als Öl u. als Emulsion geprüft. Für die Voll-

analyse kommen noch hinzu: W.-Geh., spezif. Gewicht, Unverseifbares u. Mineralöl, organ. gebundene SO<sub>2</sub> u. Asche. Außerdem werden prakt. Prüfungen vorgenommen, so das Ausspinnen der eingeweichten Kokons u. das Verarbeiten des erhaltenen Garnes. (Textile World 80. 768—69. 29/8. 1931.)

FRIEDEMANN.

**R. Carter**, *Farbe*. (World Paper Trade Rev. 95. 716—26. 826—28. 869—74. 6/3. 1931. — C. 1931. II. 933.)

FRIEDEMANN.

—, *Einige nützliche Winke für das Färben von Papier*. Verh. der verschiedenen Papierhalbstoffe gegen die einzelnen Farbstoffklassen: Holzschliff läßt sich mit bas. Farbstoffen gut färben, die Abwässer sind farblos. Saure Farben erfordern 2—5% Al-Sulfat u. ziehen nicht klar aus. Ungebleichte Cellulose, geleimt oder ungeleimt, verhält sich genau so, doch kann sie, im Gegensatz zu Holzschliff, unter Zusatz von Glaubersalz mit direkten Farbstoffen gefärbt werden. Pigmentfarben sind für ungebleichte Cellulose u. Schliff zu teuer. Gebleichte Cellulose nimmt bas. Farben nur an, wenn sie mit Tannin oder *Katanol* gebeizt wurde; saure Farbstoffe erfordern 2 bis 5% Alaun. Sehr geeignet sind direkte Farbstoffe, die mit 10—20% Glaubersalz volle Färbungen geben. Pigmentfarben fixieren sich auf geleimter Cellulose ohne Zusatz, auf ungeleimter mit 2—4% Alaun. Gebleichter Lumpenstoff verhält sich wie gebleichte Cellulose. Altpapier ist, je nach Beschaffenheit, wie Schliff oder gebleichte Cellulose zu behandeln. Gelber Strohstoff muß infolge seines Alkaligeh. mit Säure im Holländer neutralisiert werden; dann färbt man ihn mit bas. Farbstoffen. (Pulp Paper Magazine Canada 31. 978. 27/8. 1931.)

FRIEDEMANN.

**O. W. Callighan**, *Amerikanische Kaoline*. Gewinnung u. Aufbereitung von Kaolin in Amerika u. Verwendung dieser Kaoline als Füllstoff u. Streichmaterial für Papiere. (Paper Mill Wood Pulp News 54. Nr. 11. 10. 12. 14. 16. 18. 14/3. 1931.) FRIEDE.

—, *Silicat bei Streichpapieren*. Schilderung der Fabrikation von Streichpapieren unter Verwendung von Natriumsilicat (Wasserglas). (Paper Mill Wood Pulp News 54. Nr. 33. 8. 25—26. 15/8. 1931.)

FRIEDEMANN.

**Gustav G. Klem**, *Eine Übersicht über den feineren Bau der Holzfaser*. Vork. u. Nachweis der Cellulose in der Zellwand; Bldg. u. chem. Veränderungen der Zellwand; Ligninbldg.; Inkrustations- u. Estertheorie; NAEGELISCHE Micellartheorie; Feinbau der Faserwand (LÜDTKE u. a.). (Papir-Journalen 19. 71—73. 81—83. 94—96. 105—08. 117—18. 124—27. 15/4. 1931.)

KRÜGER.

**George J. Ritter**, **F. A. Simmonds** und **P. R. Eastwood**, *Der Einfluß des Arbeitsverfahren auf die Anzahl von Strahlzellen in Zellstoffen und Papiermassen*. Inhaltgleich mit C. 1931. II. 2238. (Paper Trade Journ. 93. Nr. 11. 41—45. 10/9. 1931.)

FRIEDEMANN.

**S. M. Neale**, *Moderne Entwicklungen in der Cellulosechemie*. Teil I. *Ihre Anwendung in der Verfahrenskontrolle*. Es wird auseinandergesetzt, inwieweit die Annahme, daß Cellulose aus langen C-O-Ketten mit Primärvalenzen besteht, die lose transversal durch Sekundärvalenzen verbunden sind, die Eigg. der Cellulose zu erklären geeignet ist. (Rayon Record 5. 491—95. 4/9. 1931.)

SÜVERN.

**Walter M. Scott**, *Einige ungewöhnliche Reaktionen der Cellulose*. Überblick über Herst. u. Eigg. einiger neuerer *Cellulosederivv.* u. Hinweis auf einige Eigentümlichkeiten im Verh. der Cellulose gegen Säuren u. Basen. (Amer. Dyestuff Reporter 20. 422—25. 6/7. 1931.)

KRÜGER.

**W. Schmid**, *„Flüssiges Harz“ und seine Verwendungsmöglichkeiten*. „Fl. Harz“ ist ein gereinigtes Abfallprod. der Natron- u. Sulfatzellstoffabrikation, welches auf „Tallöl“ weiterverarbeitet wird. Die Reinigung des rohen Abfallprod. geschieht durch Behandlung mit oxydierenden oder reduzierenden Stoffen, mit Adsorptionsmitteln usf. Das gereinigte „flüssige Harz“ wird durch Dest. mit überhitztem W.-Dampf im Vakuum auf „Tallöl“ veredelt. Es kann in wasserabstoßenden Überzugsmassen, Insektenleimen u. Kitten Verwendung finden. Das „flüssige Harz“ enthält neben Fett- u. Harzsäuren noch etwa 2% Phytosterine. (Farben-Chemiker 2. 306—10. Juli 1931.)

SCHEIFELE.

**Katsumoto Atsuki** und **Masanori Ishiwara**, *Viscosität von Celluloseestern*. III. *Viscosität einer Lösung von Cellulosenitrat in einem gemischten Lösungsmittel*. (II. vgl. C. 1931. I. 2822.) Experimentelle Unters. u. rechner. Behandlung der Beziehungen zwischen der Viscosität einer *Nitrocellulose* in Aceton-W.-Gemischen, der Konz. u. der Zus. des gemischten Lösungsm. (Cellulose Industry 7. 43—45. Aug. 1931. Tokyo, Imp. Univ.)

KRÜGER.

**Robert L. Simmonds**, *Technologie des Pressens von Celluloseacetat*. (Plastics mold Products 7. 502—04. Sept. 1931.) FRIEDEMANN.

—, *Herstellung von Acetalkunstseide nach dem Trockenspinnverfahren*. Teil I. Angaben über die Reinigung der Linters, Acetylieren, Umwandlung des primären Acetats in das acetonlösliche Sekundäracetat, Herst. u. Filtrieren der Spinnlsg. (Rayon Record 5. 495—98. 4/9. 1931.) SÜVERN.

**Heinrich Wiesenthal**, *Korkersatz*. Rohstoffe u. Herst.-Verff. (Kunststoffe 21. 207—08. Sept. 1931.) H. SCHMIDT.

**Werner Jacobi**, *Chemie der Wachstuchfabrikation*. Zur Herst. von Wachstuch wird im allgemeinen auf das vorher appretierte Gewebe mittels Streichmaschine zuerst eine Emulsionsgrundierung (Standardmischung: 25% Leinöldicköl mit Trockenstoff, 10% Schwerbenzin, 60% geschlämmer Kaolin, 5% 25%ig. Seifenlsg., 0,5% calc. Soda) aufgetragen, welche bei 60—70° über Nacht trocknet u. nach Durchgang durch die Schleifmaschine die weiteren Striche gleichmäßig annimmt. Die folgende Schicht besteht gewöhnlich ebenfalls aus einer Emulsion, bei welcher der Anteil an Dicköl erhöht u. ein Teil des Kaolins durch Kreide, Lithopone oder Buntfarben ersetzt wird. Die nun folgenden Schichten sind reine Ölkompositionen, die bei weißem Wachstuch aus ca. 70% Lithopone, 7% hellem Standöl, 5% hellem Harzesterlack (1:3), 15% Verdünnung u. 3% Kobalt-Bleisikkativ bestehen. Darauf wird das Wachstuch mit Mustern bedruckt u. zuletzt mit klarem Öllack, gelegentlich auch mit Spiritus- u. Nitrocellulose-lack überzogen. (Farben-Chemiker 2. 310—12. Juli 1931.) SCHEIFELE.

**W. Schröder**, *Ermittlung der Materialunterschiede zweier Objekte durch Anwendung des Zweiobjektvergleichsmikroskops*. Beschreibung der neuen Zweiobjektvergleichsmikroskope der GESELLSCHAFT FÜR SPINNEREI- UND WEBEREIENRICHTUNGEN m. b. H., Charlottenburg. Die Mikroskope haben den Vorteil, daß man zwei zu vergleichende Objekte, z. B. Gewebstücke, gleichzeitig nebeneinander sehen u. vergleichen kann. (Ztschr. ges. Textilind. 34. 499—502. 2/9. 1931.) FRIEDEMANN.

**R. Lassé**, *Struktur und Färbung von Textilien im Schwarz-Weißbild*. (Vgl. C. 1930. II. 3665.) Herst. von Kontaktdrucken u. verschiedene Anwendungsmöglichkeiten des Kontaktdruckverf. werden besprochen. (Melliands Textilber. 12. 325—27. 411—12. 469—70. Juli 1931. Bürglen, Schweiz.) SÜVERN.

**G. E. Muchin, Woitzechowski und L. J. Kurz**, *Über die Verwendung eines Photoelementes zur Bestimmung des Bleichgrades eines Gewebes*. Bei der Best. des Bleichgrades von Geweben im Stufenphotometer von ZEISS ermüdet das Auge sehr rasch, so daß der App. für Massenunters. ungeeignet ist. Es wurde deshalb ein Photoelement konstruiert, wobei als Maß für die Ausbleichung (Weiße) die Menge an Lichtenergie gilt, die vom Muster unter einem Winkel von 45° zu seiner Oberfläche zerstreut u. vom Photoelement aufgefangen wird. Näheres im Original. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainskī chemitschni Shurnal] 6. wiss.-techn. Teil 17—21. 1931.) SCHÖNFELD.

**A. Herzog**, *Mikroskopische Prüfung des Holzzellstoffes*. Die wichtigsten Merkmale von fossilem u. Nadelholzzellstoff sind besprochen u. durch Abbildungen erläutert. Für die Unters. der trocknen Zellstoffaser wird der Auflichtkondensator der Firma BUSCH, Rathenow empfohlen. Besprochen wird weiter die Faserverflechtung in Papieren, die techn. Feinheit der Zellstoffasern, die Verunreinigung des Zellstoffs durch Pilze, Verh. des Zellstoffs im Polarisationsmikroskop, Unterscheidung von Natron- u. Sulfatzellstoff. (Kunstseide 13. 203—06. 239—43. 275—80. 311—20. Sept. 1931. Dresden.) SÜVERN.

**John O. Burton und Royal H. Rasch**, *Die Bestimmung des  $\alpha$ -Cellulosegehaltes und der Kupferzahl von Papier*. (World Paper Trade Rev. 96. 611—12. 652—56. 692. 733—34. 736. 784. 786. 788. 798. 800. 886—88. 11/9. 1931. — C. 1931. II. 1786.) FRIEDE.

**Karl Hahn**, *Praktische Prüfmethode zur Identifizierung von Kunstseide*. (Canadian Textile Journ. 48. Nr. 32. 21—22. 6/8. 1931. — C. 1931. II. 1954.) FRIEDEMANN.

**H. Tatu**, *Nachweis und Bestimmung der Oxycellulose in den künstlichen Seiden*. Vf. gibt zunächst eine Übersicht über die chem. Natur der Cellulose u. ihren kettenförmigen Feinbau. Die außen liegenden OH-Gruppen sind durch ungesätt. Nebenvalenzen reaktionsfähig u. können W. unter Quellung aufnehmen, wobei „Hydratcellulosen“ entstehen; saure Hydrolyse führt zu „Hydrocellulosen“ u. endlich zu Glucose; oxydative Hydrolyse führt über Glucose zu Glykuronsäure u. zu Pentosen. Die sogenannte „Oxycellulose“ kann als Gemenge von Abbauprod. mit unveränderter Cellulose betrachtet werden. Der Praxis folgend faßt Vf. die Hydro- u. Oxycellulosen,

die beide durch ihr Reduktionsvermögen charakterisiert sind, als abgebaute Cellulose zusammen. Zum Nachweis dieser Prodd. dienen: 1. Farbbrkk., 2. Rkk. mit Metallsalzen. Zu 1.: eine 0,1%ige, mit SO<sub>2</sub> entfärbte Fuchsinlsg. nach SCHIFF wirkt nur auf abgebaute Cellulose färbend. Salzsaurer Phenylhydrazin (1%ig) färbt gelb. Oxy-cellulose wird nach FREIBERGER beim Erhitzen auf 102° braun. Nach KÖNIG u. HUHN färbt *Methylenblau* nur Hydro-oder Oxycellulosen. Sicherer ist die Rk. nach EVEREST u. HALL, die Oxycellulosen mit Diazokörpern, z. B. *Tetrazobenzidin*, behandeln: reine Cellulosen bleiben weiß, Oxycellulosen werden gelb bis braun. ERMEN (C. 1929. I. 325) benutzt die Red. von Ferricyanid zu Ferrocyanid, das mit Ferrisalzen Berlinerblau gibt. Zu 2.: Zur Erkennung der Oxycellulose dienen Silberlsgg. H. TH. BOEHME, Chemnitz, schlagen eine ammoniakal. Ag-Lsg. vor, HARRISON eine solche mit Hyposulfit; beide Lsgg. färben abgebaute Cellulosen schwarzbraun an. Ein haltbares u. brauchbares Reagens ist nach GOETZE (Ztschr. angew. Chem. 39 [1926]. 343) das Ag-Acetat. Das von 100 g Cellulose abgeschiedene Ag ergibt die „*Silberzahl*“ des Musters. Sehr zuverlässig ist auch bei richtiger Arbeitsweise die „*Kupferzahl*“ nach SCHWALBE (C. 1907. I. 1490) mit Verbesserungen nach BRAIDY (C. 1921. IV. 62), HÄGLUND (C. 1930. I. 1556) u. BARTHÉLEMY (C. 1930. II. 2594). Die *Permanganatmethode* von KAUFMANN (Leipziger Monatsschr. Textil-Ind. 1925. 480) ist wertlos, da sie nicht die abgebauten, sondern die alkalilösl. Cellulosen erfaßt. Die von TOLLENS erfundene *Furfurolmethode* gibt bei Fällung des Furfurols mit Phenylhydrazin Resultate mit höchstens 2% Fehler. Im ganzen verdient für qualit. Unters. die Rk. mit Ferricyanid u. die Ag-Red. nach GOETZE (ausgenommen für Viscose-Ag<sub>2</sub>S-Bldg.) den Vorzug, quantit. die Kupferzahl nach BRAIDY u. BARTHÉLEMY. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 6. 1033—87. 1227—37. Aug. 1931.) FRIEDEMANN.

**Basile Seferiadis**, Frankreich, und **S. C. Patents Ltd.**, London, *Herstellung von geruchs- und geschmackfrei verbrennbarem Zigarettenpapier*. Dem Papierstoff wird in irgendeiner Verfahrensstufe ein kolloidaler Nd. zugesetzt, der erhalten wird durch Zusatz von CaCO<sub>3</sub> zu einer Lsg. eines natürlichen oder künstlichen Harzes u. von Mastix, Tragant oder Gummi arabicum, in Aceton oder A. Es ist zweckmäßig, der M. vor dem Aufbringen auf die Papiermaschine etwa 1,5—2% u. mehr A. zuzusetzen. Vgl. F. P. 38 689; C. 1931. II. 1955. (E. P. 325 125 vom 27/2. 1929, ausg. 6/3. 1930 u. E. P. 352541 [Zus.-Pat.] vom 11/4. 1930, ausg. 6/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Wood Conversion Co.**, übert. von: **Allen L. Spafford**, Cloquet, Minnesota, *Herstellung von wasserdichtem Papier*. Der Papierstoff wird mit einer Paraffinemulsion getränkt, dann wird Ton oder Gips u. ein Schaummittel, z. B. Seife oder Saponin zugesetzt u. die M. auf Papier verarbeitet. Durch Ausfällen von Mg-Borat, Al-Stearat oder Al-Resinat in der M. wird der Faserstoff gleichzeitig feuerfest gemacht. (A. P. 1 821 856 vom 28/7. 1930, ausg. 1/9. 1931.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Kuno Franz**, Frankfurt a. M., und **Karl Dankert**, Langen i. H.), *Verfahren zur Herstellung farbig reliefartig gemusterter Papiere*, dad. gek., daß das Papier mit einer nur oberflächlich haftenden, trocknen oder angefeigten wasserdurchlässigen Deckschicht aus beispielsweise Stärkekleister, Tragant-, Methylcelluloseemulsionen oder Kaolin- oder Holzmehlsuspensionen überzogen, diese durch Verschieben ornamentartig gemustert, hierauf das so bearbeitete Papier ein- oder mehrfarbig von oben her oder in schräger Richtung, vorzugsweise aber im spitzen Winkel, von einer Seite aus oder von verschiedenen Richtungen aus mit Farbstofflsgg. bespritzt oder besprüht u. hierauf die Deckschicht durch Abwaschen wieder beseitigt wird. (D. R. P. 533 196 Kl. 55 f vom 23/10. 1928, ausg. 9/9. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Aluminium-Walzwerke Singen, Dr. Lauber, Neher Co. G. m. b. H.**, *Verstärkte Metallfolien, insbesondere für Verpackungszwecke*, bestehend aus 0,009—0,02 mm starken Metallfolien, auf welche eine Cellulosederivatschicht in fl. oder pastösem Zustande, evtl. auch gefärbt, ein- oder beiderseitig aufgebracht wird. Die Schicht kann beliebig verziert werden. Die geschilderte Auftragsweise vermeidet das bekannte kostspieligere Aufkleben dünner Celluloseesterfolien. (F. P. 708 539 vom 29/12. 1930, ausg. 24/7. 1931. D. Prior. 30/12. 1929.) BRAUNS.

**Max Knoll**, Deutschland, *Metallisieren von Stoffen, welche im Hochvakuum Gase entwickeln*. Die Metallisierung, z. B. Vernickelung, Versilberung, Vergoldung von Papier, Celluloid, Cellon u. besonders Gewebstoffen erfolgt im Hochvakuum von etwa 1/10 mm Quecksilberdruck durch Elektrodenzerstäubung. Um die von den zu

metallisierenden Stoffen entwickelten Gase unschädlich zu machen, wird ein Strom eines indifferenten oder reduzierenden Gases durch das Vakuumgefäß geleitet, dessen Stärke automat. durch den Arbeitsstrom geregelt wird. Zu metallisierende Gewebe werden zweckmäßig in Nebenbehältern von Vorratsrollen ab- u. auf Sammelrollen aufgewickelt. Durch geeignete Hindernisse, Unterbrechung der Bewegung der zu metallisierenden Stoffe u. dgl. können Musterungen erzeugt werden. (F. P. 707 671 vom 4/12. 1930, ausg. 10/7. 1931.)  
KÜHLING.

**Theodor Kleinert und Kurt von Tayenthal**, Wien, *Verfahren zum Aufschluß von Pflanzenfaserstoffen* zur gleichzeitigen Gewinnung von Cellulose u. der inkrustierenden Substanzen unter Verwendung von A. u. W., dad. gek., daß als Aufschlußmittel A.-W.-Gemische mit einem W.-Geh. von 20—75% unter Druck bei Tempp. über 150° verwendet werden. Während des Aufschlusses erfolgt event. wiederholt eine Erneuerung des Aufschlußmittels, dem event. sauer bzw. bas. reagierende Stoffe in einer Menge unterhalb 0,1% zugesetzt werden, um die [H] zu beeinflussen. (D. R. P. 532 741 Kl. 55 b vom 7/11. 1929, ausg. 8/9. 1931.)  
M. F. MÜLLER.

**Zellstofffabrik Waldhof und Hedwig Busch**, Deutschland, *Gewinnung von Cellulose*, die reich an alkaliwiderstandsfähiger Cellulose ist, aus gebleichtem oder ungebleichtem Cellulosematerial durch Behandlung mit Alkali u. einem alkalibeständigen Reduktionsmittel, z. B. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. (F. P. 709 817 vom 13/1. 1931, ausg. 13/8. 1931. D. Prior. 1/2. 1930.)  
M. F. MÜLLER.

**Cornstark Products Co. Inc.**, New York, übert. von: **Béla Dorner**, Budapest, Ungarn, *Gewinnung von Cellulose* aus Maisstengeln, Stroh oder dgl. Vgl. E. P. 312 634; C. 1929. II. 3260. Die Arbeitsweise ist im wesentlichen wie dort beschrieben. Die Ablaugen werden mit CO<sub>2</sub> behandelt, um die organ. Stoffe auszufällen u. um aus der Fl. das Ätznatron in üblicher Weise wiederzugewinnen. (A. P. 1 819 152 vom 28/2. 1927, ausg. 18/8. 1931.)  
M. F. MÜLLER.

**Brown Co.**, übert. von: **George A. Richter**, Berlin, New Hampshire, *Herstellung von Zellstoff mit hohem α-Cellulosegehalt* durch Verkochen des Cellulosematerials mit überhitztem W., von z. B. 250—400°, dann mit einer sauren Sulfitslg. u. schließlich mit einer sehr verd. alkal. Fl. (A. P. 1 819 002 vom 25/3. 1930, ausg. 18/8. 1931.)  
M. F. MÜLLER.

**Zellstofffabrik Waldhof**, Deutschland, *Verfahren und Einrichtung zum raschen und restlosen Isolieren von cellulosehaltigem Material oder Holzschnitzeln* bei der Behandlung mit Fl., z. B. beim Bleichen, Waschen etc., unter Verwendung von porösen Zwischenwänden nach Art von Diaphragmen, durch die die Fl. abfließt, während der Zellstoff etc. zurückgehalten wird. Dazu mehrere Abb. (F. P. 709 656 vom 19/1. 1931, ausg. 12/8. 1931. D. Prior. 19/3. 1930.)  
M. F. MÜLLER.

**Chemipulp Process, Inc.**, Watertown, New York, übert. von: **Charles R. Van de Carr jr.**, Dayton, Ohio, *Verfahren und Einrichtung zum Entleeren von Zellstoffkochern*. Aus dem Kocher wird der Druck abgelassen u. dann der Kocherinhalt abgepumpt, beispielsweise in einen Wäscher. Die Waschl. wird teilweise in den Kocher gepumpt, um den Zellstoffbrei zu verdünnen, der dann leicht aus dem Kocher fließt. Dazu eine Zeichnung. (A. P. 1 818 913 vom 12/4. 1928, ausg. 11/8. 1931.)  
M. F. MÜLLER.

**Bradley-Mc Keefe Corp.**, New York, übert. von: **Linn Bradley**, Montclair, N. J., und **Edward P. Mc Keefe**, Plattsbury, N. Y., *Behandlung der Schwarzlauge von der Natronzellstofffabrikation* unter gleichzeitiger Gewinnung von Tonerde aus den sauren Aufschlußsgg. von Ton oder Tonerdemineralien, wie Schiefer, Sericit, Leucit, Feldspat oder Anthracitasche. Die in der Schwarzlauge enthaltene überschüssige NaOH dient zum Ausfällen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das sich gleichzeitig mit einem Teil der in der Lauge enthaltenen organ. Stoffe abscheidet. Durch Glühen wird ein C-haltiges Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten. Das Filtrat enthält den größten Teil der Na-Verbb., die in üblicher Weise wiedergewonnen werden. (A. P. 1 821 138 vom 19/5. 1921, ausg. 1/9. 1931.)  
M. F. MÜLLER.

**N. V. Drya, Maatschappij tot Exploitatie van Kunstzijdefabrieken**, Arnhem, Holland, *Herstellung einer neuen Celluloseverbindung*, die ein krümliges, weißes Prod. darstellt, in Aceton u. Chf. sehr gut quillt u. bei Behandlung mit sd. W. prakt. kein Chlor abspaltet, dad. gek., daß man auf *Acetylcellulose* ein den Chloressigsäurerest enthaltendes, veresternd wirkendes Säurederiv. einwirken läßt. — Das nach vorliegendem Verf. erhaltene Prod. kann in der Technik zu denselben Zwecken verwendet werden wie die einfachen Celluloseester, also zum Beispiel zur Herst. von *Kunstfasern, Folien, Lacken u. plast. Massen*. (Schwz. P. 145 979 vom 8/4. 1929, ausg. 1/6. 1931. Holl. P. 24 195 vom 5/4. 1929, ausg. 15/5. 1931.)  
ENGEROFF.



**Fluida, Maatschappij tot Exploitatie van Kunstzijdefabrieken**, Arnhem, Niederlande, *Herstellung von beständigen hoch acetylierten Celluloseacetatgespinnsten* mit Essigsäure u. Essigsäureanhydrid, bei Ggw. eines die Gruppe SO<sub>4</sub>H enthaltenden Stoffes, dad. gek., daß man die Cellulose acetyliert, bis eine Lsg. von einem schwefelsäurehaltigen Celluloseacetat entstanden ist, das auf ein Molekül C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> prakt. drei Säuregruppen enthält, dann einen Überschuß an Essigsäureanhydrid im Acetylierungsgemisch in eine Verb. überführt, die keine Säureanhydridgruppe mehr enthält, das Gemisch so lange stehen läßt, bis die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im esterifizierten Cellulosemolekül durch CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H ersetzt worden ist, hierauf die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert u. die so erhaltene Lsg. in ein wss. Spinnbad, dessen Temp. zweckmäßig unter 10° liegt, verspinnt. (**Schwz. P. 145 940** vom 4/7. 1928, ausg. 1/6. 1931. Holl. Priorr. 16/7. u. 14/12. 1927, 6/1. 1928. E. Priorr. 11/2. u. 7/3. 1928.)

ENGEROFF.

**Deutsche Zellstoff-Textilwerke G. m. b. H.**, Wuppertal-Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von Kunstseide*, dad. gek., daß die Spannung des auf die Spule auflaufenden Fadens im Verlauf des Spinnens durch Veränderung des Bewegungswiderstandes des auflaufenden Fadens in dem Maße verstärkt wird, daß ein Faden gleicher Färbbarkeit entsteht. (**D. R. P. 530 508** Kl. 29a vom 13/11. 1929, ausg. 29/7. 1931.)

ENGEROFF.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Präparat zur Herstellung von Überzügen* auf porösen, saugfähigen Unterlagen, dad. gek., daß es eine Cellulosederivat-lsg. emulgiert in einer wss. Lsg. eines wasserlöslichen organ., filmbildenden Kolloides u. Weichmachungsmittel enthält. (**Schwz. P. 146 002** vom 13/11. 1929, ausg. 16/6. 1931. D. Prior. 17/1. 1929.)

ENGEROFF.

**Martin Bandli**, London, *Herstellung von Kautschukersatzstoffen*. Nitrocellulose wird mit einem Lösungsmittelgemisch behandelt, das mindestens eine in dem danach zur Verwendung gelangenden Fällbad ll. u. eine darin nicht l. Komponente enthält, z. B. CH<sub>3</sub>OH, A., A. u. Aceton. Nach Zugabe von Ricinusöl oder Paraffinöl u. gegebenenfalls Glycerin, sowie von Plastifizierungs- u. Füllmitteln, wie Trikresylphosphat bzw. Ruß oder Titanoxyd, wird unter kräftigem Durchmischen in W. ausgefällt. Anschließend erfolgt eine Nachbehandlung mit Säuren, Alkali, organ. Basen, Phenol oder Formaldehyd in der Wärme. Das Prod. eignet sich besonders für *Lederüberzüge, Kunstleder, Kohlepapier, Schablonen* u. *Kabelisolierungen*. (**E. P. 349 901** vom 20/12. 1929, ausg. 2/7. 1931. **F. P. 706 319** vom 24/11. 1930, ausg. 23/6. 1931. E. Prior. 20/12. 1929.)

ENGEROFF.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Erwin Schwabe**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Herstellung plastischer Massen, Lacke, Spachtelmassen u. dgl. aus Nitrocellulose*, dad. gek., daß man als Weichmachungs- bzw. Gelatiniermittel solche Ester der *Phthalsäure* verwendet, bei denen eine Carboxylgruppe an aromat. oder hydroaromat., die andere an aliphat. oder aromat. Alkohole gebunden ist u. gegebenenfalls Harze, Füllstoffe, Farbstoffe, Lösungs- u. Weichmachungsmittel u. dgl. zusetzt. Beispiel: Benzyl-n-propylphthalat, Cyclohexylisoamylphthalat. (**D. R. P. 531 642** Kl. 39b vom 1/5. 1927, ausg. 13/8. 1931.)

ENGEROFF.

**Lonza-Werk Elektrochemische Fabriken G. m. b. H.**, Waldshut, *Kunstleder*. Das innige Gemisch von geeigneten Faserstoffen u. fl. Bindemitteln wird unter dem Einfluß von Koagulationsmitteln verfestigt, indem man es durch Spalte in das Koagulationsbad eintreten läßt. Das feste Prod. wird alsdann von l. Substanzen befreit u. gegebenenfalls gedämpft. (**Belg. P. 355 074** vom 19/10. 1928, ausg. 20/4. 1929. D. Prior. 19/10. 1927.)

DREWS.

**Masa G. m. b. H.** zur *Herstellung künstlicher Oberflächen*, Berlin, *Imitationen von wertvollen Leder- und Gewebemustern*. Das auf photograph. Wege abgenommene Muster des Originals wird auf den Druckstock übertragen u. mit Steindruck auf billige Unterlagen aus Papier, Gewebe, Holz u. dgl. aufgedruckt. Die Unterlage wird zuvor mit der Grundfarbe des Originals versehen. Nach dem Aufdruck wird ein Schutzlack aufgebracht. (**E. P. 352 493** vom 9/4. 1930, Auszug veröff. 6/8. 1931. D. Prior. 10/4. 1929.)

BRAUNS.

**W. P. Christianowitsch** und **A. S. Sark**, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen*. Kieselsäure, die gegebenenfalls unter Zusatz von Lehm aus Wasserglas mittels HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> frisch gefällt wurde, wird mit Glycerin u. pulverförmigen oder faserigen Stoffen, wie z. B. Lehm, Talk, Sägespäne, Papiermasse oder Watte, vermischt. Die M. kann auf ein Metallnetz aufgetragen werden. (**Russ. P. 19 780** vom 8/3. 1929, ausg. 31/3. 1931.)

RICHTER.

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

—, *Im Mikroskop sichtbare Bestandteile der Kohlen.* Beschreibung der Hauptbestandteile der Kohle Anthraxylon u. Attritus u. des als Nebenbestandteil auftretenden Fusains u. Vorschlag zur Einteilung der Kohlen nach ihrem Geh. an den beiden erstgenannten. (Amer. Gas Assoc. Monthly 13. 302—03. Juli 1931.) BENTHIN.

**A. P. Schachno** und **I. B. Rapoport**, *Über die Tieftemperaturverkokung der Donetzkohlen.* Die Unters. einer Reihe von typ. DONETZ-Kohlen auf ihr Verh. bei der Tieftemperaturdest. zeigt, daß die Flammkohle sich am besten für die Verschwelung eignet; sie gibt einen guten Halbkoks von 1891 W.-E., 14,5% Urteer u. ca. 8% Urgas. (Brennstoff-Chem. 12. 121—22. 1/4. 1931. Moskau, Chem.-Labor. des Wärmetechn. Instit.) BÖRNSTEIN.

**Herbert S. Kimball**, *Der Heizwert von Sulfitaubleuge.* Anschließend an den Bericht von KUHLES (vgl. C. 1931. II. 2245) beschreibt Vf. eine Ausführungsform des Verf. der Brennstoffgewinnung aus Abläuge für eine Sulfitfabrik von 50 t täglicher Kapazität. (Paper Mill Wood Pulp News 54. Nr. 20. 22—24. 26. 16/5. 1931.) SCHÖNFELD.

**Roger Simonet**, *Die Synthese von Methanol.* Angaben über die techn. Entw. der Methanolsynthese. (Peintures-Pigments-Vernis 8. 1475—78. April 1931.) SCHEIF.

**W. N. Ipatjew** und **B. N. Dolgow**, *Untersuchungen der Katalysatoren für die Synthese von Methanol.* I. Mitt. Die Zers. von Methanol durch Katalysatoren bei 250 bis 450° wurde unter Anwendung des etwas modifizierten App. von PLOTNIKOW u. IWANOW (C. 1930. I. 1075) untersucht, indem Dämpfe von absol. CH<sub>3</sub>OH über eine Schicht des Katalysators mit konstanter Geschwindigkeit geleitet u. die gebildeten Gase analysiert wurden. Die zuverlässigsten Ergebnisse erhält man zwischen 275—375°; oberhalb 375° erleidet der Katalysator häufig Veränderungen; es bilden sich neue Rk.-Prodd., unter anderem CH<sub>2</sub>O u. Trioxymethylen, das bei hoher Temp. unabSORbiert entweicht. Die Katalysatoren wurden hauptsächlich aus Nitraten durch Fällen mit Alkali auf Asbest usw. u. Red. bei 190—230° in H<sub>2</sub>- oder CH<sub>3</sub>OH-Atmosphäre hergestellt. Aktivierung der Katalysatoren Zn<sub>4</sub>Cr u. Zn<sub>3</sub>Cr mit UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u. Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in gewissen Grenzen ist zwischen 350—400° äußerst wirksam. Die Zers. der CH<sub>3</sub>OH ist der Konz. des Zn auf Asbest proportional; die Aktivität der Katalysatoren steigt ferner mit der Fällungstemp. der Carbonate oder Hydroxyde u. der Verdünnung des Fällungsmittels. Fällung mit Alkalicarbonat ergibt akt., mit Alkalilauge weniger akt. Katalysatoren. Von Einfluß ist auch die Natur des Trägers: die besten Katalysatoren wurden mit Asbest, die schlechtesten mit Bimsstein erhalten. Beim Liegen sinkt die Aktivität des Katalysators. — Cu-Katalysatoren werden bereits durch geringe Mengen H<sub>2</sub>S oder PH<sub>3</sub> vergiftet. Zn- u. Ni-Katalysatoren sind dagegen gegen PH<sub>3</sub> so widerstandsfähig, daß Bzl. mit PH<sub>3</sub>-haltigem H<sub>2</sub> zu Cyclohexan hydriert werden kann. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 8. 825—29. Mai 1931.) SCHÖNFELD.

**G. Roberti**, *Hydrierung cyclischer Verbindungen.* 1. Mitt. (Vgl. C. 1931. I. 2558.) Bei Hydrierung eines techn. Phenols unter erhöhtem Druck bei hohen Temp. u. unter Verwendung von CoS als Katalysator erhielt Vf. Cyclohexan. Um klarzustellen, ob das nicht zu erfassende Zwischenprod. Bzl. oder Cyclohexanol war, ließ Vf. bei 340° unter 100 at Druck Dämpfe von Phenol, Bzl. u. Cyclohexanol über einen CoS-Katalysator streichen. Phenol u. Cyclohexanol wurden dabei reduziert, während Bzl. unverändert blieb. — Eine Hydrierung des Anilins wurde unter gleichen Bedingungen versucht zur Stützung der Theorie, daß substituierte arom. Ringe weniger stabil sind als nicht substituierte. Es bildeten sich cycl. hydrierte KW-stoffe u. NH<sub>3</sub>. (Annali Chim. appl. 21. 217—21. Mai 1931. Rom, Univ.) G. WEISS.

**S. S. Nametkin**, **A. S. Sabrodina**, **A. S. Karkonas**, **D. N. Kurssanow**, **W. A. Ssokolow** und **S. P. Uspenski**, *Untersuchung der Zusammensetzung von Naturgasen einiger russischer Vorkommen.* Best. des CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> u. Gasolinh. von Erdgas aus Baku, Dagestan, Grosnyj, Tschussow, Melitopolsk u. Tamansk. (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ.: Chimitscheskii Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 4. 335—56. 1931.) SCHÖNFELD.

**I. N. Beall**, *Grundlagen der Naturgasabsorption.* Die Extraktion von KW-stoffen mit geringem Dampfdruck aus Mischungen mit KW-stoffen von hohem Dampfdruck im Gegenstrom mit Waschl. wird mathemat. untersucht. Um eine Beziehung zwischen Öl u. Gas aufzustellen, benutzt Vf. die Konstanten Mol.-Gew. Dampfdruck, Temp. u. Volumen. Unter Zugrundelegung des DALTONSchen Gesetzes berechnet Vf. an Hand von prakt. Beispielen die Absorption von KW-stoff-Gemischen (Methan-Hexan).

(Refiner and natural Gasoline Manufacturer 10. Nr. 7. 93—95. 126—30. Juli 1931.)

K. O. MÜLLER.

Wm. T. Mayer, *Neuerungen in Butangananlagen.* (Petroleum World Oil Age 28. Nr. 7. 27—29. 75. Juli 1931.)

NAPHTALI.

N. A. Orlow, S. N. Weltbrecht und N. I. Ignatowitsch, *Darstellung von Benzin durch Cracken von Sapropelitkohlen.* (Vgl. STADNIKOW, C. 1929. II. 2400.) Barsarsker Sapropelitkohle ergab bei der Dest. nach FISCHER 33% Urteer, D.<sup>15</sup><sub>15</sub> 0,898, Halbkoks 52%<sub>0</sub>; Phenolgeh. 2,8%<sub>0</sub>, Basen 0,5%<sub>0</sub>; ENGLER-Dest.: Bis 250° gehen 25,5%<sub>0</sub> über. Bei der Crackdest. liefert der gleiche Sapropelit 23% Öl, D.<sup>15</sup><sub>15</sub> 0,752, bei 59%<sub>0</sub> Koks u. 15%<sub>0</sub> Gas, das 35%<sub>0</sub> ungesätt. u. aromat. KW-stoffe u. 70,7%<sub>0</sub> gesätt. KW-stoffe enthält. — Eine Chacharejer Boghead-Kohle ergab 61,8%<sub>0</sub> Teer, beim Cracken 27,7%<sub>0</sub> Öl. D.<sup>15</sup><sub>15</sub> 0,765, bei 36%<sub>0</sub> Halbkoks; das Öl ging zu 90%<sub>0</sub> bei 250° über u. enthielt 50%<sub>0</sub> Olefine u. aromat. KW-stoffe. Ähnliche Resultate wurden beim Cracken von Schiefer erhalten. Das Cracken hoch bituminöser Kohlen erscheint deshalb als Basis der Gewinnung leichter fl. Brennstoffe geeignet zu sein. (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ.: Chimitscheskii Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 4. 357—60. 1931.)

SCHÖNFELD.

N. D. Zelinsky und N. S. Koslow, *Über Phytosterine und Abietinsäure als Mutter-substanzen der optisch aktiven Bestandteile des Erdöls.* Als Vertreter der Phytosterine wurde das aus der äußeren weißen Schicht der Birkenrinde gewonnene rechtsdrehende *Betulin*, C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>, F. 249°, gewählt, das der therm. Zers. im Gemenge mit AlCl<sub>3</sub> an der rußenden Flamme des Gasbrenners unterworfen wurde. Die hierbei aus dem mit W.-Dampf übergetriebenen Teil gewonnene Fraktion 60—150° hat im wesentlichen gesätt. also Bzn.-Charakter, da sie nach der Hydrierung über Pt-Kohle bei 180° den Brechungsindex fast nicht änderte. Die zweite Fraktion der W.-Dampfdest. 150—220° war reich an aromat. Formen neben unbedeutenden Mengen von KW-stoffen mit Äthylenbindung, wie sich aus den Daten der Analyse u. den Eigg. des Hydrierungsprod. dieser Fraktion (Auftreten von hydroaromat. KW-stoffen) ergab. Das mit W.-Dampf nicht übergegangene Öl wurde im Vakuum bei 25—30 mm in 3 Fraktionen fraktioniert, von denen die erste rechts drehte, während die beiden anderen opt. inakt. waren. Es müssen daher auch die *Phytosterine* zu den opt.-akt. Muttersubstanzen des Erdöls gezählt werden. — In Fortsetzung der Arbeit von ZELINSKY u. SEMIGANOWSKY (C. 1929. II. 2467) wurde festgestellt, daß die Zers. von *Abietinsäure*, F. 137°, [α]<sub>D</sub> = —37,0°, mit AlCl<sub>3</sub> eine rechtsdrehende Fraktion liefert u. daß die erhaltenen Öle reich sind an aromat. leicht- u. hochsd. KW-stoffen, sowie daß die Zers. von amerikan. *Kolophonium* mit AlCl<sub>3</sub> auch aus KW-stoffen bestehendes schweres Öl liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2130—35. 16/9. 1931. Moskau, Univ.)

BEHRLE.

N. D. Zelinsky und B. A. Kazansky, *Die Dehydrogenisationskatalyse als eine Methode zur Erforschung der Kohlenwasserstoffe des Erdöls.* Mit Hilfe der katalyt. Dehydrierung erwies es sich als möglich, auch über 150° sd. Fraktionen des Erdöls zu erforschen. Die Fraktionen zwischen 170 u. 200° des Baku-Erdöls wurden bei 300—310° in einer Menge von 6 Tropfen pro Min. über in einem 80 cm Glasrohr von 15—16 mm Durchmesser befindliche platinierete Kohle geleitet u. mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Monohydrat die Menge der im Katalysat enthaltenen aromat. KW-stoffe bestimmt. Die physikal. Konstanten der nach Entfernung der aromat. KW-stoffe zurückgebliebenen Prodd. erwiesen sich als herabgesetzt im Vergleich zu den Konstanten vor der Dehydrierung, die Zus. der katalysierten u. entaromatisierten Prodd. kam der Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> sehr nahe. Es ergab sich, daß das zwischen 170 u. 200° übergehende Destillat des Baku-Erdöls hauptsächlich aus cycl. KW-stoffen (Cycloparaffinen) besteht u. zwar vorwiegend aus nicht hexahydroaromat. KW-stoffen, sondern aus Cyclopentanderivv., die keiner katalyt. Dehydrierung unterliegen, was die Schlußfolgerungen von ZELINSKY (C. 1923. III. 435) bestätigt. — Im Verlaufe der Unters. wurde *Dekahydronaphthalin* als n. Bestandteil des Erdöls erwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2265—70. 16/9. 1931. Moskau, Univ.)

BEHRLE.

E. F. Nelson und Gustav Egloff, *Verarbeitung von deutschen Rohölen.* Nienhagener Erdöl (Hannover) D. 0,895, Kp. 110°, gab bei techn. Crackung (BELGIAN CRACKING Co., Langerbrugge) 55% Gasolin, Endpunkt 200°. Dasselbe auf der Vers.-Anlage gecrackt, gab 57,4%<sub>0</sub>, Endpunkt 193,3°, Octanwert 74. — Edesse-Erdöl (Thüringen), D. 0,8524, Kp. 60°, gab auf der Vers.-Anlage 68,8%<sub>0</sub> Gasolin, Endpunkt 187,2°, Octanwert 73. (Oil Gas Journ. 30. Nr. 16. 30. Petroleum Times 26. 387—88. 1931.)

NAPH.

**George M. Mullins**, *Straßenöle*. Überblick. (National Petroleum News 23. Nr. 32. 43—45. 12/8. 1931.)

**C. L. Mc Kesson**, *Untersuchung moderner Straßenbauemulsionen. Erforderliche Eigenschaften der Emulsionen und Untersuchungsmethoden zur Eignungsbestimmung*. Für Penetrationsemulsionen sind folgende Unterss. durchzuführen: 1. Waschtest zur Best. der haften gebliebenen Menge gebrochener Emulsion (im Vergleich zur nicht gewaschenen Probe) nach genau vorgeschriebener Eintauchzeit (2 Min.), Einw.-Zeit (30 Min.), Waschdauer (15 Min.) u. Trocknung bei 120° F oder MYERS Entemulgierungstest (35 ccm 0,02-n. CaCl<sub>2</sub>); 2. Absitztest u. 3. Rückstandbest. Die Unters. von Mischemulsionen umfaßt 1. Mischbarkeit, 2. Haftvermögen auf Steinen, 3. Wasch- oder MYERS-Test (50 ccm 0,1-n. CaCl<sub>2</sub>), 4. Absitztest u. 5. Rückstandsbest. Genaue Vorschriften im Original. (Canadian Engineer 61. Nr. 7. 15—17. 18/8. 1931.)

**Walenty Kopczynski**, *Isolieröl*. Vf. teilt tabellar. die Ergebnisse einiger Verss. zur Best. der Durchschlagsfestigkeit zweier poln. Öle mit. Es wird darauf hingewiesen, daß die mangelnde Einheitlichkeit der Best.-Methoden die Vergleichbarkeit der Ergebnisse verschiedener Autoren beeinträchtigt. Vf. schlägt 2 Verff. vor: 1. Best. der rein physikal. Eigg. durch Erhöhung der Spannung zwischen Kugeln von 1/2 bis 2 Zoll Durchmesser innerhalb 10 Sek. 2. Best. des Durchschlagswiderstandes zwischen Nadelspitzen innerhalb 10 oder 15 Min. mit Berücksichtigung der Streugrenzen. (Electrician 106. 784. 29/5. 1931.)

**F. Evers**, *Die Bedeutung des Alterns für Transformatoren- und Schalteröle*. Zur Schätzung der Lebensdauer eines Isolieröls bringt Vf. eine kleine Menge des zu prüfenden Öls (15,5 g) auf 60 g eines Katalysators, der aus Silicagel besteht, das auf seiner inneren Oberfläche eine bestimmte Menge Metalloxyd enthält. Das trockene Öl-Katalysatormischgemisch wird in reiner O<sub>2</sub>-Atmosphäre auf konstante, erhöhte Temp. gebracht. Der durch O<sub>2</sub>-Verbrauch im App. erzeugte Unterdruck wird durch ein W.-Manometer angezeigt. In einer mit dem Rk.-Raum verbundenen elektrolyt. Zelle wird nun so viel O<sub>2</sub> entwickelt, daß das Manometer nur um  $\pm 2$  mm um seine Nullage schwankt. Die unbequeme Vol.-Messung des verbrauchten O<sub>2</sub> wird durch die weit einfachere Ablesung eines Amperemeters u. einer Stoppuhr ersetzt. Dauer der Analyse 100 Min. Zur Auswertung bildet man das Prod. Ampere  $\times$  Zeit, summiert diesen Wert sowie die dazu gehörigen Zeitwerte u. trägt die Werte graph. auf. Die Ordinate gibt, in elektr. Maß gemessen, das verbrauchte Gewicht O<sub>2</sub> an, die Abszisse die zugehörigen Zeiten. Die schwach gekrümmte Kurve, die man so erhält, wird durch eine Gerade ersetzt, deren Richtungskonstante tg  $\alpha$  die Alterungskonstante ist. Sie beherrscht den gesamten Alterungsvorgang. (Ztschr. angew. Chem. 44. 323—26. 2/5. 1931. Berlin-Siemensstadt, Forsch.-Lab. d. Siemens-Konzerns.)

**George Reid**, *Technische Fortschritte*. Kurzer Überblick über die techn. Fortschritte der Verff., Lebensdauer u. Betriebsdauer der in Amerika laufenden Betriebe zur Herst. von Kraft- u. Schmierstoffen. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 10. Nr. 8. 79—81. Aug. 1931.)

**H. Weiss**, *Über einige physikalisch-chemische Probleme auf dem Gebiete der Schmiermittel*. Vf. behandelt das Problem der Schlüpfriegerkeit u. den Zusammenhang mit der Viskosität der Schmieröle, die Ursachen der Korrosion bei fehlerhafter Schmierung u. die Bedeutung u. Unters. des Alterns. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 28. 243—45. 10/7. 1931.)

**Howard A. Young**, *Entsäuerung im Schmierölbetrieb*. In Absetztanks löst sich stets ein Teil des Säureschlammes wieder im Öl auf, trotz des Zusatzes von Nd.-Mitteln — W., Alkali, Fullererde u. dgl.; auch das Abschleudern des Schlammes in Zentrifugen hat gewisse Nachteile. Vf. befürwortet auf Grund des gegebenen großen Vers.-Materials die Filtrierung des sauren, nur kurze Zeit abgestandenen Öles, dem zur Beschleunigung „filteraids“ beigemischt werden, durch Kellyfilter, deren Zellen mit Tüchern aus blauem afrikan. Asbest bekleidet sind. Alle techn. Einzelheiten werden geschildert, der Erfolg u. a. an Mikrophotos gezeigt, nach denen ein in 5 Stdn. abgesetztes u. filtriertes Öl einem 36 Stdn. abgesetzten Öle weit überlegen ist. Das Verf. liefert bessere Prodd. bei größerem Durchsatz u. Ersparnis an Chemikalien. (Oil Gas Journ. 30. Nr. 15. 22. 64. 67. 73. 27/8. 1931.)

**S. W. Ferris**, **E. R. Birkhimer** und **L. M. Henderson**, *Lösungsextraktion von Schmierölen*. Die Trennung von Schmierölen in paraffin. u. naphthen. Bestandteile durch selektive Lsg. wurde von Vf. mit 110 verschiedenen Lösungsm. untersucht.

Mit 21 von diesen hochwirksamen selektiven Lösungsm. wurde die Trennung von 3 verschiedenen Ölen ausgeführt. Die Resultate werden krit. geprüft unter Zuhilfenahme der „Viscositäts-D.-Konstante“ (HILL u. COATS C. 1928. II. 725) der bezüglichen Fraktion als Kennziffer des Lösungsgrades. Die Beziehung (Vol. ungestörtes Öl/Vol. Lösungsm.) zu der Viscositäts-D.-Konstante des ungel. Öls ist prakt. unabhängig von der Extraktionstemp., wenn diese wenigstens 25° unter der krit. Lösungstemp. von Lösungsm. u. Öl liegt. Auf dieser Basis wurden die Lösungsm. verglichen. Weitere Ableitungen, Diagramme u. Tabellen im Original. (Ind. engin. Chem. 23. 753—61. Juli 1931.) K. O. MÜLLER.

**George F. Scherer**, *Bekämpfung der Ventilkorrosion durch Schmierung*. Besprechung der verschiedenen Faktoren, die bei der Materialauswahl für Ventile im industriellen Gebrauch mit bedeutender Korrosionsabnutzung in Betracht kommen. Anwendung einer Druckschmierung mit geeignetem Schmiermittel zur Verhütung von Korrosion. (Ind. engin. Chem. 23. 986—89. Sept. 1931.) K. O. MÜLLER.

**W. Engels**, *Die Imprägnierung des Holzes mit Fluralsil*. Vf. weist die Angriffe von RABANUS (C. 1931. II. 361) als falsch zurück u. bringt neue Beweise für die Brauchbarkeit des Fluralsils als Holzimprägnierungsmittel. (Chem.-Techn. Rdsch. 46. 383 bis 386. 18/8. 1931. Berlin.) GRIMME.

**H. Guinot**, *Aufbereitung von technischer Holzessigsäure*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. C. 1929. II. 2433) wird ein Betriebsverf. zur Aufbereitung techn. Holzessigsäure gegeben (Abb. u. Skizzen im Original). Nach einer Entteerung wird die gereinigte wss. Essigsäurelsg. im Gegenstrom mit der doppelten Menge Äthylacetat extrahiert. Das Extraktionsmittel wird von der Essigsäure durch Dest. getrennt, die so erhaltene hochkonz. Säure durch Redest. gereinigt. Eine Anlage arbeitet seit 1 Jahr in ununterbrochenem Betrieb einwandfrei. (Chim. et Ind. 25. 1354—60. Juni 1931. Distilleries des Deux-Sèvres.) K. O. MÜLLER.

**E. Bark**, *Betriebsstoffe für Verbrennungskraftmaschinen*. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 28. Nr. 17. Mineralöle 4. 35—36. 10/9. 1931.) SCHÖNFELD.

—, *Mischanlage für Tetraäthylblei*. Automat. arbeitende Mischanlage, um gleichbleibenden Geh. an Tetraäthylblei in Kraftstoffen zu garantieren. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 10. Nr. 8. 88—90. Aug. 1931.) K. O. MÜLLER.

**Erich Kadmer**, *Viscositäts- und Flammpunktsdivergenz bei Ölmischungen*. (Chem.-Ztg. 54. 871. 8/11. 1930. — C. 1931. I. 2000.) TYPKE.

**D. M. Wilson**, *Bestimmung des Bitumengehaltes in Asphaltstoffen*. Beschreibung einer neuartigen Filtriervorr. u. eines bewährten Verf. zur Best. von Bitumen u. Mineralstoffen in Asphalten. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. 599—600. 10/7. 1931.) HOSCH.

**I. Ubaldini**, *Die Bestimmung des löslichen Bitumens und der gesamten organischen Substanz in bituminösem Gestein*. Da bei der üblichen Best. stets anorgan. Bestandteile in den Extrakt übergehen, wurde mit gutem Erfolg eine Methode studiert, bei der nach Befeuchten der Gesteinsprobe mit A. u. Behandeln mit HCl, das Bitumen mit Bzl. aufgenommen u. die Bzl.-Schicht durch Zentrifugieren abgetrennt wird. Die in Bzl. unl. organ. Substanz aus der HCl-Lsg. wird auf einem Goochfilter gewonnen. (Annali Chim. appl. 21. 222—28. Mai 1931. Mailand.) G. WEISS.

—, *Bestimmung der Schmierfähigkeit von Ölen und Fetten im Laboratorium*. Beschreibung der Methoden u. App. für die Unters. von Schmierölen u. Fetten. (Lubrication 17. 61—66. Juli—Aug. 1931.) HOSCH.

**S. Livingston Smith** und **E. Glaister**, *Der Einfluß der Benutzung auf die Eigenschaften von Motorenölen*. Es wird gezeigt, daß die Ölunters.-Maschine von DEELEY außer zur Best. des stat. auch noch zur Best. des kinet. Reibungskoeffizienten benutzt werden kann. Beobachtet wurde eine starke Abnahme des kinet. Reibungskoeffizienten beim Gebrauch. (Engineering 151. 476—78. 1/5. 1931.) DÜSING.

**C. H. Barton**, *Der augenblickliche Stand der Normung des Klopfwertes. Standardkraftstoffe*. Die Klopfgeschätzung oder Klopfneigung eines Kraftstoffes wird nicht mehr durch Geschwindigkeit oder Kompressionsverhältnis eines Motors ausgedrückt, sondern durch das Mischungsverhältnis von 2 KW-stoffen, der eine von sehr niedrigem, der andere von sehr hohem Klopfwert, wenn diese Mischung mit dem zu untersuchenden Kraftstoff unter denselben Bedingungen in derselben Maschine klopfte. Als Standardkraftstoffe sind festgelegt: 1. *n-Heptan*, Kp.<sub>760</sub> 98,4°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,6836, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,3877 als KW-stoff mit niedrigstem Klopfwert; 2. *Isooctan* (2,2,4-Trimethylpentan), Kp.<sub>760</sub> 99,3°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,6914, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,3921 als KW-stoff mit hohem Klopfwert. Der Vorteil der

Isooctanmischungen gegenüber Benzol u. Toluolmischungen wird besprochen. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 17. 468—71. Aug. 1931.) K. O. MÜLLER.

**R. Stansfield**, *Der augenblickliche Stand der Normung des Klopfestes. Untersuchungsmethode und zu beobachtenden Maßregeln.* Beschreibung der genauen Arbeitsweise der normalisierten C. F. R.-Motors mit „bouncing pin“. Alle anderen in Gebrauch befindlichen Motore sollen den Arbeitsbedingungen des C. F. R.-Motors nachgeeicht werden. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 17. 476—84. Aug. 1931.) K. O. MÜ.

**Albert Breisig**, Wien, *Verfahren und Apparat zur Entgasung und Vergasung bituminöser Brennstoffe in Wechselbetriebsgeneratoren.* Verf. zur Entgasung u. Vergasung bituminöser Brennstoffe in Wechselbetriebsgeneratoren unter Gewinnung der in der Periode des Heißblasens entstehenden Destillate, dad. gek., daß die während des Heißblasens im Entgasungsraum des Generators entstehenden Destillate über einen der Einw. des zur Entgasung benutzten Wassergases (Spülgases) entzogenen, zweckmäßig im Entgasungsschacht untergebrachten Brennstoffvorrat zum Gassammelbehälter abgeleitet werden, um die dampfförmigen *KW-stoffe* des Schwelgases auf dem kühlen Brennstoffvorrat zu kondensieren u. bei der nachfolgenden Entgasung des Brennstoffvorrates durch das h. Wassergas mit dem hierbei entstehenden Tieftemp.-Teer der Verackung zuzuführen. Verf. nach Anspr. 1, dad. gek., daß die Füllung des Generators zu Beginn jeder Blaseperiode stattfindet. (Oe. P. 124 062 vom 5/6. 1929, ausg. 10/8. 1931.) DERSIN.

**Comp. des Mines de Vicoigne, Noeux & Drocourt**, Paris, *Verfahren zur Herstellung eines rauchlosen Brennstoffes.* Verf. zur Herst. von rauchlosen Brennstoffen durch allmähliche Dest. gemäß einem genau vorbestimmten Erhitzungsgesetz von Agglomeraten, die mit üblichen Verff. hergestellt sind, u. aus Kohlen (*Steinkohle, Torf, Holzkohle, Ölschiefer* usw.) bestehen, dad. gek., daß die Agglomerate unbeweglich in schmalen Kammern gehalten werden, die von außen durch ein Heizmittel von gleichbleibender Temp. erwärmt werden, wobei eine allmähliche Temp.-Steigerung des Brennstoffes dadurch erzielt wird, daß vor dem Einbringen des Materials die leere Dest.-Kammer bis auf 300—350° durch Hindurchleiten eines sauerstoffreichen kälteren Hilfsmittels gekühlt wird, das alsdann aus der Kammer entweicht (u. dessen Wärme z. B. für das Trocknen benutzt wird), während nach dem Einbringen das durchströmende Hilfsmittel stets mit kälterer Temp. in abnehmenden Mengen strömt u. durch die M. des Brennstoffes hindurchzieht, derart, daß in dem gewünschten Maße die durch äußere Erhitzung bewirkte Erwärmung verzögert u. dadurch die gewünschte allmähliche Temp.-Erhöhung der Agglomerate erzielt wird, wobei das Hilfsmittel mit den Dest.-Gasen vermischt wird. — Es soll Braunkohle in Gestalt von gestampften Massen oder Blöcken verwendet werden, die nach der Dest. gebrochen u. gesiebt oder zu Briketten verarbeitet werden. Auch kann man Gemische von Braunkohle gemischt mit bituminöser Kohle in Gestalt von Eierbriketten benutzen. (D. R. P. 532 066 Kl. 10a vom 15/4. 1930, ausg. 25/8. 1931. F. Prior. 30/5. 1929 u. Span. Prior. 10/7. 1929. F. P. 693 273 vom 30/5. 1929, ausg. 18/11. 1930. F. P. 38 403 vom 24/3. 1930, ausg. 3/6. 1931. Span. Prior. 10/7. 1929.) DERSIN.

**Klär- und Entphenolungsges. m. b. H.**, Bochum, *Reinigen von Kokerei- und Schwelabwässern* durch Extrahieren mit einem in W. unl. Phenollösungsm., wie Bzn., Waschöl oder Trikesylphosphat, u. Nachbehandlung mit Luft oder einem O<sub>2</sub>-haltigen Gase. (E. P. 353 625 vom 10/6. 1930, ausg. 20/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Ges. für Linde's Eismaschinen A.-G.**, Höllriegelskreuth b. München (Erfinder: **Ernst Karwat**, Großhesselohe b. München), *Tiefkühlverfahren zur Zerlegung von Kokereigas, Leuchtgas oder anderen brennbaren Gasgemischen* nach D. R. P. 513 234, dad. gek., 1. daß die umschaltbaren Kälteregeneratoren außer mit dem kältespeichernden Mittel noch mit einem Adsorptionsmittel versehen sind. — 2. daß das Adsorptionsmittel nur in dem Teil der Regeneratoren angeordnet wird, in dem die zur Bindung der Verunreinigungen durch Adsorption erforderliche Temp. herrscht. — 3. daß der Teil der Kältespeicher, in dem eine Adsorption stattfindet, aus einem Gemenge von Adsorptionsmittel (*SiO<sub>2</sub> = Gel*) u. Metall (*Fe*) hergestellt wird. — Dadurch soll unter anderem restlose Ausscheidung der Verunreinigungen im Kältespeicher bewirkt werden. (D. R. P. 533 277 Kl. 26c vom 7/3. 1930, ausg. 10/9. 1931. Zus. zu D. R. P. 513 234; C. 1931. II. 1231.) DERSIN.

**Christian Johannes Hansen**, Essen, *Verfahren und Einrichtung zum Entfernen von Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus Gasen* in mehreren aufeinanderfolgenden,

von einer Metallthionatlsg. durchflossenen Wäschern zwecks Gewinnung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  u. S, wobei das in dem Gas enthaltene  $\text{NH}_3$  vor dem Waschvorgang ganz oder teilweise abgeschieden wird, dad. gek., daß die Waschlsg. nach Passieren der anderen Wäscher zu einem mittleren Wäscher gelangt, in dem ihr nur soviel  $\text{NH}_3$  zugeführt wird, daß durch den in ihr noch vorhandenen  $\text{H}_2\text{S}$  der Rest der l. Metallverb. in unl. Metallsulfide umgewandelt wird, während in dem auf diesen Wäscher folgenden der Thionatlsg. genügend  $\text{NH}_3$  zugeleitet wird, um auch die letzten Anteile des Geh. an  $\text{H}_2\text{S}$  aus dem Gas zu entfernen. Es sollen z. B.  $\text{NH}_3$  u.  $\text{H}_2\text{S}$  aus Kohlendestillationsgasen entfernt werden. (Oe. P. 122 705 vom 27/8. 1929, ausg. 11/5. 1931. D. Prior. 10/1. 1929.)

HORN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Bähr**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur katalytischen Oxydation von Schwefelwasserstoff zu Schwefeldioxyd bzw. Schwefeltrioxyd in Gasgemischen* durch Überleiten des mit einer genügenden Sauerstoffmenge bzw. Luftmenge versehenen Gasgemisches bei erhöhter Temp. über Katalysatoren, die aus den Metallen der Eisengruppe, insbesondere *Nickel* oder *Kobalt*, oder anderen Metallen, wie *Zink*, *Mangan*, oder deren Verb. oder Legierungen, gegebenenfalls mit Zusätzen von anderen Metallen oder Metalloiden, insbesondere der 4.—6. Gruppe des period. Systems bestehen, dad. gek., daß die Katalysatoren noch *Alkalien* oder *Erdalkalien*, zweckmäßig in geringer Menge, enthalten. — Die Katalysatoren können neben Alkali u. Erdalkali noch *Pb* oder *Cu* in geringen Mengen enthalten. Durch den Alkali bzw. Erdalkalizusatz wird eine Erweiterung des Temp.-Bereiches u. eine Erniedrigung der Rk.-Temp. bewirkt. (D. R. P. 526 894 Kl. 26 d vom 8/4. 1928, ausg. 11/6. 1931.)

DERSIN.

**W. E. Rakowski** und **A. A. Winogradow**, U. S. S. R., *Verfahren zur Aufarbeitung der bei der Verkokung bei niedrigen Temperaturen von Torf, Braunkohle o. dgl. abfallenden Teere*. Die Teere werden zunächst mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf behandelt u. der Rückstand in Bzl. gel. Nach Abtrennung der abgeschiedenen Asphaltstoffe wird die Lsg. mit einer 10—40%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt, zwecks Ausscheidung krystallin. Prodd. auf 8—10° abgekühlt, mit Ätzalkali gewaschen u. mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf oder im Vakuum fraktioniert dest. Aus den höher sd. Fraktionen wird durch Abkühlung das Paraffin auskrystallisiert. (Russ. P. 19 713 vom 5/7. 1928, ausg. 31/3. 1931.)

RICHTER.

**Société Nouvelle des Mines de Saint-Champ**, Frankreich, *Verfahren zur Reinigung schwefelhaltiger Öle aus bituminösem Kalkstein*. Man behandelt das Rohöl mit Dampf u. das durch Dekantieren entfernte Öl 24 Stdn. mit 5%  $\text{CaCl}_2$ . Danach gibt man zu dem desodorisierten durch Filtration erhaltenen Öl 5% Kalk u. läßt 24 Stdn. einwirken. Das filtrierte Öl wird über Zn-Pulver dest. u. nochmals über 5% Zn-Pulver fraktioniert dest. Das gereinigte Öl wird für chem. u. pharmazeut. Zwecke verwendet. (F. P. 707 705 vom 8/2. 1930, ausg. 11/7. 1931.)

ENGEROFF.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Krauch** und **Matthias Pier**), *Verfahren zur Hydrierung von Kohle, Mineralölen, Teer u. dgl.* (Russ. P. 15 265 vom 6/9. 1926, ausg. 31/5. 1930. D. Prior. 10/9. 1925. Russ. P. 15 266 vom 6/9. 1926, ausg. 31/5. 1930. D. Prior. 20/8. 1925. — C. 1927. I. 1915 [F. P. 616237].)

RICHTER.

**Albert Charles Holzapfel**, London, *Verfahren zum Schutz der Innenfläche von zur Druckwärmespaltung von Kohlenwasserstoffölen dienenden Retorten*. (D. R. P. 519 085 Kl. 23b vom 19/7. 1927, ausg. 23/2. 1931. A. Prior. 30/3. 1927. — C. 1928. II. 1291 [E. P. 291 585].)

DERSIN.

**Alfred R. Earl** und **Thomas W. Reeves**, Toledo, V. St. A., *Fraktionierte Destillation von Mineralölen*. Eine Reihe von Dest.-Blasen ist miteinander zu einer Einheit verbunden, wobei von Blase zu Blase der Arbeitsdruck abnimmt u. zuerst unter Überdruck, in der Mitte bei gewöhnlichem Druck u. zuletzt unter Vakuum gearbeitet u. überhitzter Dampf eingeblasen wird. Der Ölstrom durchfließt allmählich die ganze Anlage, während aus den einzelnen Einheiten Fraktionen abgenommen werden. (4 Abb.) (A. P. 1 799 414 vom 25/2. 1927, ausg. 7/4. 1931.)

DERSIN.

**Standard Oil Development Co.**, V. St. A., *Verfahren zur Behandlung von Ölen mit Phenol*. Fette Öle werden mit der 5—10-fachen Menge fl. unverdünnten *Phenols* bei höchstens 121° nach dem Gegenstromverf. behandelt, d. h. das Rohöl wird zunächst mit dem Phenol durchgearbeitet, das sich am längsten im Arbeitsprozeß befindet. Die abgetrennte Ölschicht wird evakuiert u. dest. Die fl. KW-stoffe des Petroleums werden zweckmäßig mit einer Mischung von 65—95% Phenol u. einem mehrwertigen A., z. B. Glykol, bei 93° oder höher behandelt. Aus der Phenol-Öllsg.

wird das Phenol mit einer wss. zu gleichen Teilen aus Alkaliphenolat u. Glycerin bestehenden Lsg. extrahiert. Die sich nicht mischenden Öl- u. Phenol-Phenolatschichten können leicht getrennt werden. Die Patentschrift enthält Zeichnungen der Apparatur. (F. P. 704 333 vom 24/10. 1930, ausg. 18/5. 1931. A. Prior. 29/10. 1929.) ENGEROFF.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Kohlenwasserstoffen*. Die bei der Raffination von Mineralölen mittels Alkali erhaltenen Rückstände sollen der destruktiven Hydrierung in Ggw. giftfreier Katalysatoren, z. B. von Verbb. des Mo, W, Cr oder CoS unterworfen werden. (E. P. 349 892 vom 6/3. 1930, ausg. 2/7. 1931.) DERSIN.

**Henry Ulrich**, Mexico, *Entschwefelung von flüssigen Petroleumkohlenwasserstoffen*. Man wäscht zuerst mit Na-Plumbatlg., dann mit W., mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. neutralisiert mit Alkalilsg. Das trockene, neutrale Öl wird dann bis < 0° F abgekühlt u. mit ozonisierter Luft behandelt. Es entsteht eine weiße, S-haltige Fällung, die entfernt wird. Anschließend kann nochmals mit Alkali u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nachgewaschen werden. (A. P. 1 810 803 vom 29/5. 1930, ausg. 16/6. 1931. Mexikan. Prior. 14/3. 1930.) DERSIN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Alkoholen*. Durch Oxydation fester oder fl. KW-stoffe, wie Erdölfractionen (Mittelöle, Hart- oder Weichparaffin), mit oxydierenden Gasen erhaltene Mischungen von sauerstoffhaltigen Prodd., wie Säuren, Lactonen, Estern, Aldehyden, Ketonen usw., oder daraus abgetrennte, reduzierbare Anteile werden einer Druckhydrierung unterworfen. Die Hydrierung wird mit H<sub>2</sub> in Ggw. von geeigneten Katalysatoren, wie fein verteiltem Ni oder Co, bei unterhalb 100 at liegenden Drucken u. bei Temp. von 100—250° ausgeführt. Die H<sub>2</sub>-Aufnahme geht schnell vor sich u. die Abtrennung der gebildeten Alkohole erfolgt in bekannter Weise, z. B. unter Anwendung von Lösungsm., durch Dest., Veresterung usw. Die erhaltenen Alkohole sind mehr oder weniger hochschmelzend, je nach dem verwendeten Ausgangsmaterial; sie können zur Herst. von Salben, Estern, Sulfonierungsprodd. zu Netz- u. Waschmitteln dienen. Z. B. werden 1000 Gewichtsteile eines Oxydationsprod., das durch Oxydation von Hartparaffin mit Luft bei ca. 160° erhältlich ist, bei 250° u. 50 at Druck in Ggw. von 10 Gewichtsteilen eines Co-Katalysators, der durch 36-std. Reduzieren von Co-Carbonat bei 350° erhalten wurde, mit H<sub>2</sub> behandelt. Der Katalysator wird abfiltriert, u. zurückgebliebene Spuren desselben werden mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgewaschen. Nach Abtrennung der verseifbaren Anteile hinterbleibt ein halbfestes Gemisch von höheren Alkoholen in einer Ausbeute von 65%. (E. P. 352 537 vom 11/4. 1930, ausg. 6/8. 1931.) R. HERBST.

**G. S. Petrow, A. I. Danilowitsch und A. J. Rabinowitsch**, U. S. S. R., *Verfahren zur Trennung der bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffölen entstehenden Mischung von Carbonsäuren und Lactonen*. Die Mischung wird mit trockenem K-, Na- oder Al-Carbonat vermischt u. in der Kälte mit W. oder unter Erwärmen mit einem Lösungsm., wie Bzn. u. Bzl., behandelt. Die gebildeten Seifen werden aus der Lsg. mit A. oder Aceton extrahiert u. die Lactone durch Verdampfung des Lösungsm. gewonnen. (Russ. P. 16 135 vom 18/12. 1928, ausg. 3/7. 1930.) RICHTER.

**J. Mast**, Doornzele, *Behandlung von sauren Teeren*. Die sauren, bei der Reinigung von Erdöl mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhaltenen Prodd. werden nach Zusatz von k. W. oder verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit warmer Luft behandelt. Die entweichende SO<sub>2</sub> wird durch Kondensation gewonnen. Die Fl. trennt sich in zwei Schichten, von denen die obere die Sulfosäuren u. die untere die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält. (Hierzu vgl. Belg. P. 353 487; C. 1931. I. 718.) (Belg. P. 351 175 vom 9/5. 1928, ausg. 7/11. 1928.) DREWS.

**G. S. Petrow, A. I. Danilowitsch und A. J. Rabinowitsch**, U. S. S. R., *Verfahren zur Gewinnung von Naphthen-, Fett- und Teersäuren* aus den wasserlöslichen oder -unl. Salzen dieser Säuren. Die Salze werden mit flüchtigen Säuren zers., die man bei der Oxydation von Mineralölen mit Luft erhält. (Russ. P. 19 623 vom 19/9. 1929, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

**B. N. Tjutjunnikow**, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung von Naphthensulfonsäuren*. Mineralöle werden in üblicher Weise mit O<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>-haltigen Gasen oxydiert, von dem nichtoxydierten getrennt u. mit einer Mischung von Luft u. SO<sub>3</sub> oder SO<sub>2</sub>-haltigen Fl. behandelt, worauf die Sulfonsäuren isoliert werden. (Russ. P. 18 479 vom 22/10. 1924, ausg. 30/11. 1930.) RICHTER.

**E. Gabrovitz**, Budapest, *Geformte Holzkohle* zum Plätten wird hergestellt, indem man Holzkohlenstaub mit Kalkwasser anteigt, zu Formen preßt u. trocknet. (Ung. P. 101 960 vom 7/1. 1930, ausg. 16/2. 1931.) G. KÖNIG.



**Adolf Schwarzenberg**, Prag, *Verfahren zum Durchfärben von Holz* durch Imprägnieren mit Metallsalzlsgg. u. darauffolgende Behandlung mit in Lsg. befindlichen oder gasförmigen Stoffen, welche mit den Metallsalzen farbige Ndd. bilden, dad. gek., daß das frisch gefällte, also noch lebende Holz nach Art des Boucherie-Verf. mit der Metallsalzlsg. imprägniert wird, worauf der Stamm oder das verschnittene Holz in noch feuchtem Zustande unmittelbar darauf der Einw. der den Nd. bewirkenden Stoffe ausgesetzt wird, wobei diese zweite Behandlung des Holzes im Falle der Benutzung einer Fl. ohne Anwendung von Druck ausschließlich mit Hilfe des osmot. Druckes im Wege einer gleichmäßigen Diffusion erfolgt. Die zweite Behandlung mit Lsgg. kann unter Erwärmung u. in Ggw. von NH<sub>3</sub> durchgeführt werden (vgl. auch F. P. 666 961; C. 1930. I. 1569). (D. R. P. 526 050 Kl. 38h vom 31/8. 1927, ausg. 1/6. 1931.) GRÄG.

**C. de Zuttere**, Brüssel, *Schützen von Holz gegen Fäulnis und tierische Lebewesen, wie Thermiten*. Das Imprägnierungsmittel besteht aus kresolreichem Schieferöl, Schieferteer, einem Lösungsm., wie Bzl., u. einem Giftstoff, wie Anilin. (Hierzu vgl. Belg. P. 353 076; C. 1931. I. 564.) (Belg. P. 350 460 vom 11/4. 1928, ausg. 9/10. 1928.) DREWS.

**G. S. Petrow**, U. S. S. R., *Verfahren zum Imprägnieren von Holz*. Als Imprägnierungsmittel werden die durch Kondensation von Acrolein oder Furfurol mit Phenol oder Oxyssäuren in Ggw. von hochmolekularen Sulfonsäuren oder sulfonierten Fettsäuren erhaltenen Prodd. verwendet. (Russ. P. 19 770 vom 22/5. 1929, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

**A. W. Gridnew**, U. S. S. R., *Verfahren zum Imprägnieren von Holz mit bituminösen Stoffen*. Die Imprägnierung erfolgt bei 50—60° u. einem Druck von 3 bis 4 at unter Anwendung einer Mischung aus 27 Gewichtsteilen Asphalt u. 5 Teilen Leinölfirnis, gel. in 68 Teilen Bzl., als Imprägnierungsmittel. (Russ. P. 19 681 vom 17/9. 1929, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

**S. B. Gutin und N. S. Kowarski**, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung feuerfester Baustoffe*. Furnierhölzer werden zunächst mit einer (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. getränkt u. darauf einseitig oder beiderseitig mit einer M. überzogen u. bei 120—130° getrocknet. Die M. wird in der Weise gewonnen, daß man Steinkohlenteeröl, Formaldehyd u. CaCl<sub>2</sub> vermischt, das W. abtrennt u. darauf mit HCl vorbehandelten Asbest zusetzt. (Russ. P. 12 044 vom 1/11. 1928, ausg. 30/9. 1929.) RICHTER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ernst Teupel**, Dormagen), *Verfahren zur chemischen Veredelung von Holz*, dad. gek., daß man Holz in der Wärme in Ggw. alkal. Mittel mit alkylierenden, aralkylierenden oder arylierenden Mitteln behandelt. — Das Prod. stellt einen leichten körnigen, wasserunl. Körper dar, der sich zu etwa 70% in Alkoholbzl., Aceton, Methylenchlorid usw. zu viscosen Lsgg. löst, die sehr elast. feste Filme u. Fäden geben. Er löst sich völlig in h. Phenol oder Benzylalkohol, erweicht bei etwa 200° u. läßt sich dann in Formen pressen. (D. R. P. 528 359 Kl. 12 o vom 31/8. 1928, ausg. 27/6. 1931.) ENGEROFF.

**R. Norman, H. Boldemann und S. Jeurling**, Berlin, *Veredeln von Dielenhölzern*. Zu Imprägnierlsgg. von Celluloseestern oder -äthern gibt man Campher, plast. Mittel, Öle, Wachse, Harze, Harzester, Kopal oder Lsgg. dieser Stoffe hinzu. (Belg. P. 356 001 vom 21/11. 1928, ausg. 31/5. 1929. D. Prior. 15/10. 1928.) DREWS.

**Les Produits Chimiques Purs**, Frankreich, *Aufarbeitung von Holzteer*. Die hinter den Retorten angebrachte 1. Vorlage wird bei einer Temp. von > 200° gehalten, so daß Essigsäure u. CH<sub>3</sub>OH mit den Dämpfen weitergehen. Diese werden in 2 nacheinanderfolgenden Kolonnen mit Kresol gewaschen, in der 1. Kolonne bei 95°, so daß nur Essigsäure zurückgehalten wird, u. in der 2. Kolonne bei gewöhnlicher Temp. Die Gemische von Kresol u. den gewonnenen Prodd. werden durch Dest. getrennt. (F. P. 704 936 vom 22/1. 1930, ausg. 28/5. 1931.) DERSIN.

**I. F. Tschistow**, U. S. S. R., *Verfahren zum Reinigen von Graukalk*. Der Graukalk wird zwecks Entfernung der teerigen Verunreinigungen mit den Rückständen der Aceton- oder Methylalkoholdest. extrahiert. (Russ. P. 19 624 vom 9/2. 1928, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

**Hermann Suida**, Mödling bei Wien, *Entfernung von Kresol aus wässrigen Lösungen*. Kresol, das zur Extraktion von Essigsäure gedient hat, wird durch niedrig sd. Cl-haltige Lösungsmm. (Äthylenchlorid, Trichloräthylen, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>) oder KW-stoffe (Bzl., Bzn.) nach dem Gegenstromprinzip aus den wss. Lsgg. extrahiert, vom Lösungsm. getrennt u. erneut zur Extraktion von Essigsäure benutzt. (A. P. 1 784 711 vom 6/7. 1926, ausg. 9/12. 1930. Oe. Prior. 13/7. 1925.) NOUVEL.

## XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

**Prétat**, *Bestimmung der Verdünnungswärmen von Salpetersäure-Schwefelsäuregemischen*. Die Verdünnungswärmen von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> im Bereich von 70—100%<sub>0</sub> Säure u. von Gemischen beider Säuren (wasserfrei, mit 10, 20 u. 30%<sub>0</sub> H<sub>2</sub>O) werden festgestellt. Tabellen u. Kurven im Original. (Memorial Poudres 24. 119—36. 1930/31. Saint-Chamas.) F. BECKER.

**P. Demougin**, *Gleichgewichtszustand von Nitrocellulose-Nitroglycerin-Wassermischungen*. Mit wechselnden Mengen Nitroglycerin gelatinierte Rohmassen werden mehrere Tage unter häufigem Umschütteln in einer bestimmten Menge W. bei gewöhnlicher Temp. aufbewahrt u. die nach eingetretenem Gleichgewicht in Lsg. gegangenen Nitroglycerinmengen mit den bei verschiedenen Temp. zur Sättigung notwendigen verglichen. (Löslichkeitskurve Nitroglycerin-W. im Text.) Der N-Geh. der Pulvermasse wurde nach Trocknung im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nitrometr., der der Nitroglycerin-W.-Lsg. nach DEVARDA bestimmt. Die Verss. zeigen, daß im Gleichgewicht mit einer 27,5%<sub>0</sub> Nitroglycerin enthaltenden M. die Nitroglycerinkonz. der wss. Phase nur etwa  $\frac{2}{3}$  des Sättigungsbetrages erreicht. Bei Aufbewahrung des nitroglycerinhaltigen W. ist selbst bei tieferen Temp. mit einer Abscheidung von Nitroglycerin nicht zu rechnen. (Memorial Poudres 24. 106—18. 1930/31. Paris.) F. BECKER.

**A. G. Gorst** und **A. T. Smirnow**, *Brisanz von Nitroglycerin und Dynamiten*. (Vgl. C. 1931. II. 364.) Nach eigenen Beobachtungen u. Literaturangaben kann es als Tatsache betrachtet werden, daß Dynamit mit der Zeit seine Brisanz allmählich verliert. Bei der Unters. der explosiven Eigg. von Lsgg. von Nitroglycerin mit *Dinitroxylyl* wurde beobachtet, daß bereits ein Zusatz von etwa 1%<sub>0</sub> Dinitroxylyl die Brisanz von Nitroglycerin bis zur höchsten Grenze, die für die reine stabile Form des Nitroglycerins eigentümlich ist, erhöht u. daß die Brisanzzunahme eine Zeitfunktion ist, ohne daß eine bestimmte Abhängigkeit von der Zeit festzustellen wäre; mitunter findet die Brisanzzunahme sofort nach Auflösen des Dinitroxylyls statt, manchmal aber erst nach mehreren Tagen. Mit Viscositätsänderungen hängt die Erscheinung nicht zusammen. Die gleiche Erhöhung der Brisanz wird durch Zugabe von *Athylnitrat*, *Mononitrotohuol*, *Nitrobenzol* erreicht. Nach einer gewissen Zeit beginnt die Brisanz der präparierten Nitroglycerine wieder abzunehmen. (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ.: Chimitscheskii Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 4. 377—82. 1931.) SCHÖNFELD.

**J. Goujon**, *Analyse der Zersetzungsprodukte einer im indifferenten Gasstrom auf 135° erhitzten Schießbaumwolle*. Von Kalk befreite, gründlich getrocknete Schießbaumwolle bekannten Gewichts u. N-Geh. wird unter Überleiten von reinem N 8 Stdn. auf 135° erhitzt u. die gas- bzw. dampfförmigen Zers.-Prodd. durch geeignete Absorptionsmittel aufgefangen: NO<sub>2</sub>, da Überschuß an NO vorhanden, durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Best. der entstandenen SO<sub>2</sub>NH nitrometr. NO + NO<sub>2</sub> durch alkal. KMnO<sub>4</sub> bei folgender Red. des sich bildenden Nitrats nach DEVARDA. NO läßt sich aus den zuvor gefundenen Daten berechnen. Der Gesamtverlust an N ergibt sich aus der Differenz des N-Geh. der Nitrocellulose vor u. nach ihrer Erhitzung. Zur Ermittlung von N<sub>2</sub>O greift Vf. auf Verss. des LABORATOIRE DES POUDES zurück u. nimmt das dort gefundene Verhältnis N<sub>2</sub>O : N = 1,19 : 2,31 als auch für seine Verss. gültig an. H<sub>2</sub>O wird bestimmt nach Red. aller N—O-Verbb. mit rotglühendem Cu durch Auffangen in CaCl<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub> wird durch Einleiten in ammoniakal. BaCl<sub>2</sub>-Lsg. in BaCO<sub>3</sub> übergeführt u. als BaSO<sub>4</sub> bestimmt, die Summe von CO + CO<sub>2</sub> auf gleiche Weise nach vorheriger Oxydation des CO mit auf 80—90° erhitztem J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. CO als Differenz. So werden als Einzelbestandteile eines Gesamtgewichtsverlustes einer Schießbaumwolle von 100 mg gefunden: NO<sub>2</sub> 27,18 — NO 32,72 — N 1,97 — N<sub>2</sub>O 1,57 — H<sub>2</sub>O 20,83 — CO<sub>2</sub> 12,17 — CO 3,44 mg. Das Ergebnis stimmt mit den Unterss. überein, die früher im LABORATOIRE DES POUDES im Vakuum bei 40, 75 u. 100° ausgeführt wurden. (Memorial Poudres 24. 73—85. 1930/31. Versailles.) F. BECKER.

**J. Desmaroux**, *Verteilung des Lösemittels in Pulverstäben*. Bei getrockneten Nitrocellulosepulvern ist der Lösemittelrest gleichmäßig in allen Schichten verteilt, während bei getauchtem Pulver ein fast regelmäßiger Anstieg von der Oberfläche nach dem Innern festgestellt wurde. (Memorial Poudres 24. 101—05. 1930/31. Paris.) F. BECKER.

**G. A. Fleury** und **Lambert**, *Über ein Verfahren zur Bestimmung der Feuchtigkeit in Nitroglycerinpulvern und ihrer Rohmasse*. Überblick über die Fehlerquellen der für Nitroglycerinpulver angewandten Feuchtigkeitsbest. nach DUPRÉ. Sicherer u. schneller

erfolgt die Best. durch Erhitzen der Pulver am Rückflußkühler mit Bzl.; die entweichende Feuchtigkeit wird kondensiert u. sammelt sich in einem graduierten Rohr. Die Methode liefert bei niedrigem Feuchtigkeitsgeh. des Untersuchungsmaterials etwas kleinere Zahlen als die Exsiccator-trocknung. (Memorial Poudres **24**. 137—45. 1930/31. Sevran.) F. BECKER.

**J. Desmaroux**, *Messung der Gelatinierbarkeit von Nitrocellulosen durch Nitroglycerin*. Vf. nimmt an, daß die Gelatinierbarkeit sich mit dem Verlust an freier Energie des Nitroglycerins in der Nitrocellulose ändert. Um die freie Energie (oder die „Aktivität“ im Sinne LEWIS') von Nitroglycerin in einer bestimmten Nitrocellulose zu messen, werden dünne Nitrocellulosemembranen in Nitroglycerin-CHCl<sub>3</sub>-Lsgg. bekannter Konz. bis zur Erreichung des Gleichgewichts eingelegt u. die Verteilung des Nitroglycerins in beiden Phasen bestimmt. Nach Feststellung der Dampfdruckkurve der Nitroglycerin-CHCl<sub>3</sub>-Lsgg. bei der Versuchstemp. kann die „Aktivität“ nach einer Gleichung (Ableitung s. Orig.) berechnet werden. Die „Aktivität“ des Nitroglycerins ändert sich nur wenig mit der Erhöhung seiner Konz. Die gleichen Überlegungen werden angestellt bei Verwendung von Nitrocellulosen verschiedenen N-Geh. Trägt man die „Aktivität“ des Nitroglycerins in Abhängigkeit seiner mol. Konz. in der Nitrocellulose auf, so verlaufen die Kurven fast geradlinig, was darauf hindeutet, daß das Nitroglycerin sich in der Nitrocellulose ohne Komplexbldg. auflöst. (Memorial Poudres **24**. 86—100. 1930/31. Paris.) F. BECKER.

## XXI. Leder; Gerbstoffe.

**Antoine Grataloup**, *Die Praxis des Schwödens*. Beschreibung eines Verf. zum Schwöden großer Häutemengen. (Cuir techn. **24**. 38—40. 1/2. 1931.) GIERTH.

—, *Über die Gerbung von Reptilhäuten*. Beschreibung der wichtigsten Schlangen- und Eidechsenarten, deren Häute zu Gerbzwecken benutzt werden, und Anweisungen für die Wasserwerkstatt, vegetabil. Gerbung, Alaun-, Chrom- u. Aldehydgerbung, Zuzichtung u. Färbung. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] **1931**. 205—09. 240—43. 16/8.) GIERTH.

**M. Mossherin**, *Weißer (Fett) Ausschlag auf den gefetteten Juchtenlederherzeugnissen*. Beim Lagern stark gefetteter Juchtenleder bildet sich am Narben ein weißer Ausschlag von auskrystallisierter Stearinsäure, der bisher am besten durch Birkenteeröl beseitigt wird. Nach dem Einreiben mit diesem Öl verschwindet der Ausschlag u. kommt selbst nach 4—6 Monaten nicht wieder. Die Eigg. u. Anforderungen, die an Birkenteeröl zu stellen sind, werden erörtert. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyshlennosti i Torgowli] **1931**. 203. Mai.) KEIGUELOUKIS.

**Fritz Stäther**, *Zur Kenntnis weniger bekannter tropischer Gerbmaterien*. Beschreibung u. Analysenwerte für eine Reihe trop., meist südamerikan. Gerbmaterien. (Collegium **1931**. 256—62. Mai. Freiberg i. Sa., Deutsche Versuchsanstalt f. Lederind.) GIERTH.

**Carl Ebel**, *Über Farben, die in der Schuhfabrikation gebraucht werden, und ihre Herstellung*. Allgemeine Angaben über Zus., Herst. u. Verarbeitung von schwarzen u. farbigen Kaltpoliertinten (Chrombodenfarben, Naturschutz, Naturtinten). (Farben-Chemiker **2**. 303—06. Juli 1931.) SCHEIFELE.

**Walter König**, *Über Spaltlederlacke*. Die einzelnen Lackkomponenten müssen so gewählt werden, daß der Lackfilm hohe Reißfestigkeit u. Dehnung besitzt u. gleichzeitig nicht zu tief in die Fibrillen des Spaltleders eindringt. Geeignet sind Kollodiumwollen von höherer Viscosität. Als Weichmachungsmittel werden hochpolymere, nicht trocknende Öle, z. B. geblasenes Ricinusöl, empfohlen, während synthet. Plastifizierungsmittel nur in geringen Mengen zugesetzt werden sollen. Um das Rissigwerden pigmentierter Lackschichten zu vermeiden, wird das Leder zuerst mit einer farblosen Lackschicht überzogen. (Farbe u. Lack **1931**. 391. 399. 26/8. 1931.) SCHEIFELE.

**A. Küntzel**, *Die Verwendung auffallenden Lichts bei mikroskopischen Lederuntersuchungen*. (Collegium **1931**. 381—91. Aug. 1931. — C. **1931**. I. 2151.) GIERTH.

**K. D. Dobrowolski**, U. S. S. R., *Verfahren zur Behandlung von Delphinhäuten*. Die Delphinhäute werden ohne Abtrennung der an der Haut anliegenden Fettschicht unter hohem Druck gepreßt u. nach den üblichen Verf. gegerbt u. zugerichtet. (Russ. P. **19 725** vom 28/5. 1929, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

**S. D. Balachowski**, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung von Gerbrühen und -extrakten*. Beim Auslaugen der Gerbstoffe wird dem W. Phenol zugesetzt. (Russ. P. 19 728 vom 25/5. 1929, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

**Röhm & Haas Akt.-Ges.** (Erfinder: **Otto Röhm**), Darmstadt, *Emulsion, insbesondere für Gerbereizwecke*. (Aust. P. 10 289/1927 vom 8/11. 1927, ausg. 25/2. 1930. D. Prior. 13/11. 1926. — C. 1929. II. 2627 [Poln. P. 9321]. 1930. I. 1420 [D. R. P. 482 139 usw.].) SCHOTTLÄNDER.

**Emil Sajak**, Deutschland, *Lederkonservierungsmittel*. Man verwendet eine Mischung von festen Wachsen u. fl. Wachsen. — Z. B. verwendet man zum Einfetten von Wintersportstiefeln, Autoledern u. Bekleidungsleder eine Mischung aus je 2,5 Teilen Bienenwachs u. Walrat u. 95 Teilen Spermacetiöl. — Für Strapazierschuhe für Fischer u. Bauarbeiter verwendet man eine Mischung aus je 5 Teilen Bienenwachs u. Walrat u. 90 Teilen Spermacetiöl. Eine Mischung aus 15 Teilen Bienenwachs, 15 Teilen Carnaubawachs u. 70 Teilen fl. Wachse ist zum Imprägnieren von Sohlen- u. Riemenleder gut geeignet. (F. P. 701 667 vom 4/9. 1930, ausg. 20/3. 1931.) SEIZ.

**William Dalton Robinson**, Cherryville, North Carolina, *Imprägnier- und Überzugsmittel für Lederüberzüge*, insbesondere von Walzen, wie sie in Baumwollmühlen benutzt werden, bestehend aus einem Gemisch von 2,5 Unzen Mennige, 2,5 Unzen Wohlgemutöl (Oleum origanum), 2 Unzen Lampenruß, 2,5 Unzen Glycerin, 1,5 Unzen Gelatine u. soviel Essigsäure, daß die M. eine Gallone beträgt. (A. P. 1 817 267 vom 27/2. 1929, ausg. 4/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

### XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

**Carl Lüdecke**, *Technologie der Putzmittel vom kolloidchemischen Standpunkt*. Beschreibung der in der Industrie der Putzmittel verwendeten Dispersionsverff., der verwendeten Emulgiermittel usw. u. der Patentliteratur über Bohnermm., Schuhcrems, Lederfette, Metallputzmittel usw. (Seifensieder-Ztg. 58. 483—84. 501—02. 515—17. 30/7. 1931.) SCHÖNFELD.

**Karl Micksch**, *Von der Bohnermasse*. Bericht über Herst. salbenförmiger u. fl. Bohnermassen. (Seifensieder-Ztg. 58. 365—66. 28/5. 1931.) SCHÖNFELD.

**J. Altenburg**, *Neuere Verfahren zur Reinigung und Entfettung von Metallen und Maschinenteilen in der Industrie und im Gewerbe*. Besprechung der verwendeten mechan. u. chem. Reinigungsverff. unter besonderer Hervorhebung der  $Na_3PO_4$ -halt. Entfettungsmittel. (Seifensieder-Ztg. 58. 517. 30/7. 1931.) SCHÖNFELD.

**Ralph Abraham Belmont**, V. St. A., *Herstellung von Schreibtinte unter Zusatz eines Durchdringungsmittels*, z. B. von  $Na_2S$ . (F. P. 709 226 vom 14/4. 1930, ausg. 4/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Bruno Kalischer**, Berlin-Friedenau, *Schnell aufrocknende, in der Feder und im Schreibgerät nicht eintrocknende Schreibflüssigkeit*, gek. durch einen Zusatz von 1—20% der organ. Säureester des Glykols oder Glycerins, z. B. *Triacetin*. Vgl. E. P. 303200; C. 1929. I. 2611. (D. R. P. 530 800 Kl. 2g vom 5/11. 1926, ausg. 1/8. 1931.) M. F. MÜ.

**Du Pont Viscoloid Co.**, Wilmington, Delaw., übert. von: **John H. Clewell**, Arlington, N. J., *Tinte zum Bedrucken und Beschreiben von Schichten aus Celluloseestern*, bestehend aus einer schellackhaltigen Farbstofflsg. in Diacetonalkohol oder Milchsäureäthylester. Z. B. werden 20 Teile Nigrosin u. 80 Teile Schellack in 200 Teilen Diacetonalkohol gel. (A. P. 1 806 965 vom 12/4. 1928, ausg. 26/5. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Tatsuo Wakabayashi**, New York, *Stempel- oder Farbkissen*, bestehend aus einer Mischung von 100 Gewichtsteilen Schwammstoff, 10 Gewichtsteilen A., 50 Gewichtsteilen Glycerin, 1 Gewichtsteil Öl, 1 Gewichtsteil Farbe u. 10 Gewichtsteilen Moxa. (A. P. 1 821 777 vom 24/7. 1929, ausg. 1/9. 1931.) GROTE.

**Rudolf Jármai und Eugen Lóránd**, Budapest, *Farbeübertragungskörper*, z. B. *Kopierpapier, Farbband u. dgl.* (D. R. P. 523 226 Kl. 55f vom 20/10. 1926, ausg. 21/4. 1931. — C. 1929. I. 715 [F. P. 642 349].) M. F. MÜLLER.

**Marcel Calothy**, Frankreich, *Kopierpapier für von Anilinfarben freie Tinten*. Das Papier wird während der Herst. mit einer Fl., z. B.  $Na_2CO_3$  u. NaOH-Lsg., imprägniert, die mit der Spezialtinte zu reagieren vermag. Um das Papier stets etwas feucht zu halten, wird der Imprägnierfl. Glycerin u. Formaldehyd als Konservierungsmittel zugesetzt. (F. P. 700 272 vom 16/6. 1930, ausg. 26/2. 1931.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hanns Fleischmann**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Herstellung von nicht nachhärtenden Durchschreibepapieren*, dad. gek., daß der aus Wachsen, Fetten, Ölen bestehenden Auftragsmasse als Weichmachungsmittel geeignete fl. oder niedrigschm. arom. oder hydroaromat. Stoffe, die keine substituierten Säureamide sind, z. B. Trikresylphosphat, Methylaldiphenylamin, zugesetzt werden. (D. R. P. 526 943 Kl. 55f vom 10/8. 1928, ausg. 12/6. 1931.)  
M. F. MÜLLER.

**Manson Chemical Co.**, Montclair, N. J., übert. von: **George James Manson**, Hawkesbury, Ontario, *Herstellung von Wachs Papier für lithographische Zwecke*. Dem Faserstoff wird vor dem letzten Arbeitsgang zwecks Überführung in Papiergewebe ein wachsurückhaltendes Füllmittel, z. B. ein Gemisch von Talk u. kolloidalem Ton u. Wachs zugesetzt. Weitere Füllmittel werden erhalten durch Herst. eines Nd. aus zwei Gruppen wl. Salze, z. B. einerseits  $MgCl_2$ ,  $MgCO_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $CaCl_2$  u. andererseits  $NaOH$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $NH_3$ . An Stelle von Wachs kann auch Kolophonium, Pech, Teer, Asphalt u. dgl. benutzt werden. (A. P. 1 800 551 vom 8/7. 1926, ausg. 14/4. 1931.)  
M. F. MÜLLER.

**Neidich Process Co.**, Burlington, N. J., übert. von: **Samuel A. Neidich**, Edgewater Park, N. J., *Vervielfältigungs-Wachspapierüberzug für Schreibmaschinenbedarf*, hergestellt unter Verwendung von *Guttapercha* als Bindemittel. Zwecks Herst. eines Kohlepapierüberzugs werden angewandt 30 Teile *Guttapercha*, 17 Teile Ruß, 30 Teile Carnaubawachs u. 40 Teile Petroleum. (A. P. 1 800 561 vom 5/5. 1927, ausg. 14/4. 1931.)  
M. F. MÜLLER.

**Akt. Ges. für Chemische Produkte vorm. H. Scheidemandel und Wilhelm Wachtel**, Berlin, *Herstellung von plastischen Massen für Druckwalzen, Hektographen und ähnliche Zwecke*, insbesondere aus Gelatine, Leim o. dgl. Kolloidstoffen. Das Glycerin wird der Gelatine durch Quellenlassen derselben unmittelbar in dem Glycerin ohne Wärmewirkg. einverleibt, nachdem zweckmäßig eine Quellung in W. vorangegangen ist. (E. P. 348 384 vom 14/5. 1930, ausg. 4/6. 1931. D. Prior. 14/5. 1929.)  
GROTE.

**Selectograph Co.**, Chicago, Illinois, übert. von: **Charles F. Kumli**, Chicago, *Schablonenbogen*, bestehend aus einem porösen Träger, z. B. Japanpapier, mit einem Überzug aus einem organ. Kolloid, wie Leim, einem Weichmachungsmittel, wie Glycerin, u. einem l. Permanganat. (A. P. 1 810 483 vom 20/12. 1928, ausg. 16/6. 1931.)  
GROTE.

**Selectograph Co.**, Chicago, Illinois, übert. von: **Charles F. Kumli**, Chicago, *Überzugsmasse für Schablonenblätter*, bestehend aus einer Mischung von einem organ. Kolloid, wie Leim, einem Weichmachungsmittel, wie Glycerin, u. SCHWETZERS Reagens (Cu-Salz u.  $NH_4OH$ ). (A. P. 1 810 484 vom 20/12. 1928, ausg. 16/6. 1931.)  
GROTE.

**Wilhelm Koreska**, Wien, *Schablonenblatt für Vervielfältigungszwecke*. Die Überzugsmasse besteht aus einer Celluloseverb., in welche ein oder mehrere höhere Fettsäureradikale, die mehr als 10 C-Atome enthalten, z. B. durch Veresterung eingebracht sind. Solche Celluloseverb. sind z. B. Cellulose-tripalmitat. (E. P. 350 976 vom 10/12. 1929, ausg. 16/7. 1931. Oe. Prior. 19/1. 1929.)  
GROTE.

**Harold Edward Peace**, Birmingham, England, *Biessames Abziehblatt*. Mit dem Abdruck des Bildes auf das Papier oder nach dem Druck wird Klebstoff aufgetragen, der aus *Guttapercha* in einem Lösungsm., wie Terpentin oder Petroleum, besteht. Der Klebstoff kann der Druckfarbe beigemischt werden. Die Übertragung des Abziehbildes erfolgt durch Anpressen des Abziehblattes auf die zu bedruckende Unterlage nach Erwärmen u. Anfeuchten des Papiers. (E. P. 348 864 vom 3/5. 1930, ausg. 11/6. 1931.)  
GROTE.

**Kalle & Co., Akt.-Ges.**, Biebrich a. Rh., *Unterlagsfolie zum Zeichnen bzw. Pausen*, bestehend aus einer Folie aus Cellulosehydrat, die beiderseitig mit Cellulosederiv. oder Harzen oder Gemischen beider, denen Stärkemehl, Talk oder Kreide zugemengt ist, lackiert ist. Derartige Folien mit rauher Oberfläche sollen ähnlichen Pausunterlagen aus Nitrocellulose oder Gelatine überlegen sein. (F. P. 707 834 vom 15/12. 1930, ausg. 15/7. 1931. D. Prior. 16/12. 1929.)  
BRAUNS.

**J. Dénes**, Budapest, *Fußbodenreinigungsmittel*, bestehend aus je 10000 Gew.-Teilen harzfreiem Fichtenholzmehl, 2 mal gesiebttem Sand, Mineralöl, je 200 Gew.-Teilen wss. HCHO-Lsg., geschmolzenem Bienenwachs, 180 Gew.-Teilen 98%ig. A., je 4 Gew.-Teilen Fichten-, Latschenkiefern- u. Edeltannen- u. Bergamotteöl, ferner

5 Gew.-Teilen Wacholderöl u. 1 Gew.-Teil Lavendelöl. (Ung. P. 102 008 vom 24/2. 1930, ausg. 2/3. 1931.) G. KÖNIG.

**Sten Jeurling**, Berlin, übert. von: **Richard Norman und Holger Boldemann**, Berlin, *Bohnermittel für Fußböden, Wandbekleidungen usw.* (E. P. 346 738 vom 12/10. 1929, ausg. 14/5. 1931. D. Prior. 15/10. 1928. — C. 1930. I. 788 [F. P. 669 614].) M. F. M.

**Six Madun Werke Rudolf Schmidlin & Cie.**, Sissach, Schweiz, *Bodenwische*, dad. gek., daß sie Paraffin, Montanwachs, Bienenwachs u.  $\text{CCl}_4$  als alleiniges Lösungsm. enthält, z. B. 17 Teile Paraffin, 14 Teile Montanwachs, 17 Teile Bienenwachs u. 52 Teile  $\text{CCl}_4$ . (Schwz. P. 144 310 vom 24/9. 1929, ausg. 2/3. 1931.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung wertvoller Produkte aus oxydierend gebleichtem Montanwachs.* (Schwz. P. 144 584 vom 7/8. 1928, ausg. 16/3. 1931. D. Prior. 19/8. 1927. — C. 1930. I. 1082 [A. P. 1 737 975].) DERSIN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung eines wertvollen Produktes aus oxydierend gebleichtem Montanwachs.* Man verestert einen Teil der im gebleichten Montanwachs enthaltenen organ. Säuregruppen mit *Butylenglykol* oder *Propylenglykol* u. führt den Rest der freien organ. Säuren zum größten Teil in das Ca-Salz über. Beispiel: 100 Teile mit  $\text{CrO}_3$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gebleichtes Montanwachs werden mit 8,5 Teilen *Propylenglykol* während einiger Stdn. auf  $130^\circ$  erhitzt. Hierauf gibt man 2 Teile  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  hinzu u. rührt die Schmelze klar. — Die erhaltenen Prodd. sind hell, von großer Härte u. hohem Ölbindungsvermögen, sie eignen sich zur Herst. von *Bohnermassen, Schuhcremen, Glanz- u. Poliermitteln.* (Schwz. P. P. 145 899 u. 145 900 vom 7/8. 1928, ausg. 1/6. 1931. D. Prior. 19/8. 1927. — Zus. zu Schwz. P. 144 584. vgl. vorst. Ref.) DERSIN.

**Lucien-Eugène-Jean-Hippolyte Allain**, Frankreich, *Parfümiertes Wachs*, insbesondere zum Bohnern u. Möbelpolieren, dad. gek., daß frische Blüten, die man bis zu 20-mal erneuert, zwischen Bienenwachsflächen 12—24 Stdn. maceriert werden. Mannigfaltige Abweichungen in der Verwendung der Wache u. in der Auswahl natürlicher u. künstlicher Duftstoffe sind möglich. (F. P. 706 746 vom 1/12. 1930, ausg. 29/6. 1931.) ENGEROFF.

**Harry Bennett**, Brooklyn, N. Y., *Herstellung von wässrigen Emulsionen von in Wasser unlöslichen Substanzen*, insbesondere von *Leinölsäure*, zwecks Verwendung als Polier- u. Reinigungsmittel für Papier, Textilien, Leder, Holz, Metall u. als Mittel zum Wasserdichtmachen. Zum Beispiel werden benutzt 1 Teil Monoöthanolamin, 2 Teile Leinölsäure, 22 Teile Xylidin u. 10 Teile W. — oder 1 Teil Monoöthanolamin, 2 Teile Leinölsäure, 12 Teile Bienenwachs, 30 Teile Xylidin u. 120 Teile W. (A. P. 1 807 563 vom 30/3. 1929, ausg. 26/5. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Louis L. Tuorto**, Pequanac, N. J., *Reinigungs- und Poliermittel* für Metall- u. Glasoberflächen, bestehend aus 10 Teilen Schmalz, 4 Teilen Wachs, z. B. Paraffin, 1 Teil A. oder Naphtha u. 1 Teil Glycerin. (A. P. 1 815 599 vom 14/2. 1929, ausg. 21/7. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Standard Oil Co.**, übert. von: **James D. Lindsay**, Whiting, Indiana, *Poliermittel* für Hochglanzflächen, insbesondere für Karosserien, bestehend aus 56—71 Teilen W., 23—36% Mineralöl 0,2—0,5% Bentonit, Wilkenit oder ein anderes kolloidales, erdiges Material, 3—6% Infusorienerde, 1—1,5% Oxalsäure u. 1—1,5% Weinsäure. (A. P. 1 808 360 vom 16/4. 1927, ausg. 2/6. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Johns-Manville Corp.**, New York, übert. von: **James Driscoll**, Plainfield, V. St. A., *Glättmittel*. Das Glättmittel besteht aus Asbestgewebe, welches fein gepulvertes Zn enthält. Zwecks feiner Verteilung u. Befestigung wird dem Zn vor dem Aufbringen auf das Asbestgewebe ein Kolloid, wie Bentonit, u. ein Klebmittel, wie Stärkekleister, zugesetzt. (A. P. 1 812 326 vom 21/2. 1930, ausg. 30/6. 1931.) KÜHLING.

**Rudolph Busch sr.**, Shelltown, Maryland, *Metallputzkissen*, bestehend aus einer Gewebehülle, die gefüllt wird mit einem Gemisch aus 90%  $\text{CaCO}_3$ , 8%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. 2%  $\text{NaCl}$ . (A. P. 1 808 834 vom 6/3. 1929, ausg. 9/6. 1931.) M. F. MÜLLER.

## XXIV. Photographie.

**Lüppo-Cramer**, *Über kernlose Emulsionen.* Es wurde die Wrkg. einer Imprägnierung mit 20%ig.  $\text{NaNO}_2$  bzw. Kaliummetabisulfit auf ganz ungeriffte Bromsilberemulsionen, wie sie für das LIPPMANNSCHE Farbenverf. verwendet werden, untersucht. Es zeigt sich im Gegensatz zu den Angaben von TOLLERT (C. 1929. I. 1879), daß nicht nur die Steilheit der Schwärzungskurve, sondern auch die Schwellempfind-

lichkeit durch die Sensibilisierung enorm erhöht wird. Die Wrkg. der Bromacceptoren wird aber mit zunehmender Reifung der ursprünglichen Emulsion beträchtlich geringer, um nach zweistündiger Nachreifung bei 65° keine Schwellempfindlichkeitssteigerung mehr zu zeigen. Die Wrkg. des Bisulfits tritt dagegen auch noch bei stärker gereiften Emulsionen auf. — Da bei der Reifung der hochdispersen Emulsionen nicht nur eine Kornvergrößerung, sondern auch eine Keimblgd. eintritt, so läßt sich nicht sagen, ob bei vorgeschrittener Reifung die Zunahme der Korngröße oder die Reifungskeime die Ursache sind, daß die Bromacceptoren an Wirksamkeit verlieren, wobei noch die Möglichkeit besteht, daß die Keime die Bromacceptoren ersetzen. — Entkeimt man eine ausgereifte, ursprünglich kornlose Emulsion, so nimmt auch hier die Empfindlichkeit ab, doch lassen sich die entkeimten Schichten durch Bromacceptoren wieder erheblich sensibilisieren. — Eine große Steigerung der allgemeinen Empfindlichkeit einer kornlosen Bromsilberschicht kann durch Farbstoffe (*Rhodamin B*, *Pina-chrom*), besonders durch *Pinaflavol* erzielt werden, wobei allerdings die sensibilisierte Schicht eine um mehrere millionenmal geringere Empfindlichkeit als eine moderne Momentplatte aufweist. — Die Unters. von kornlosen Chlorsilberplatten zeigte, daß dieselben viel empfindlicher sind als die Bromsilberschichten. Bei der Nachreifung verschleiert die Chlorsilberplatte vollständig, während die Bromsilberplatte ohne Schleierblgd. viel empfindlicher wird. Die Überlegenheit des AgCl über das AgBr in der photograph. Empfindlichkeit ist also nur vorhanden, solange die beiden Ag-Haloide sehr dispers sind. (Photogr. Korrespondenz 67. 1—4. Aug. 1931. Schweinfurt.) KLEVER.

**A. Reyhler**, *Photochemie auf Papier und Glas*. (Vgl. C. 1931. II. 1525.) Weitere Unters. über die Photographie auf Papier u. Glas unter Anwendung der „physikal.“ Entw. (Bull. Soc. chim. Belg. 40. 254—58. April 1931.) KLEVER.

**Raphael Ed. Liesegang**, *Entwicklung eines latenten Lichteindrucks auf reinem Papier*. Noch bevor auf einem für photograph. Zwecke bestimmten Rohpapier bei Belichtung ein sichtbarer Eindruck bemerkbar wird, läßt sich ein Bild entwickeln. Als Entwicklungsprozeß dient Oxydation von Pyrogallol u. Hemmung von Ag-Abscheidung an mit AgNO<sub>3</sub>-Lsg. getränkten u. mit Gallussäure nachbehandeltem Papier. Mehrstündige Belichtung durch Sonnenlicht kann zu einer Schwächung der Harzleimung führen. Das bei Belichtung entstehende Bild zeigt sich auch deutlich im Lichte einer Analysenlampe. Zur Erklärung wird ein Prozeß hinzugezogen, welcher in der Bldg. eines Peroxydes bei der Oxydation von Abietinsäure besteht u. durch Licht gefördert wird. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 30. 156—57. Aug. 1931. Frankfurt/Main, Inst. f. phys. Grundlag. d. Medizin.) FRIESER.

**J. Rzymkowski**, *Die Zunahme der Entwicklungsgeschwindigkeit beim Altern schwach alkalischer Entwickler*. Die von LÜPPO-CRAMER (vgl. C. 1931. II. 369) beobachtete Entwicklungsbeschleunigung von sulfithaltigen Entwicklern bei längerem Stehen wird durch eine gemeinsame Oxydation von Hydrochinon u. Sulfid unter Bldg. von *hydrochinonmonothioschwefelsaurem Na* bzw. eines sehr Rk.-fähigen *Hydrochinon-thiohydroperoxyds* gedeutet. Daneben besteht die Möglichkeit der Bldg. von *Hydrochinondisulfid*, welches wegen seiner chromophoren —S—S— auch als Farbstoff anzusprechen ist u. dementsprechend analog gewissen Farbstoffen entwicklungsbeschleunigend zu wirken vermag. (Photogr. Industrie 29. 825—27. 5/8. 1931. Jena.) KLEVER.

**E. Tausch**, *Die Zunahme der Entwicklungsgeschwindigkeit beim Altern schwach alkalischer Entwickler*. Entgegen der Auffassung von RZYMKOWSKI (vgl. vorst. Ref.) wird auf die Steigerung der Alkalität beim Altern sulfithaltiger Entwickler hingewiesen u. diese durch Oxydation hervorgerufene Steigerung der Alkalität als Hauptursache der Entwicklungsbeschleunigung angenommen. (Photogr. Industrie 29. 934—36. 2/9. 1931.) KLEVER.

**Sauvagé**, *Leuchtende Photographien*. Es wird die Herst. von leuchtenden Photographien beschrieben. Als leuchtender Stoff dient Zinksulfat, welches auf die Rückseite der möglichst transparent gemachten Körper aufgetragen wird. Die erregende Belichtung erfolgt von der Schichtseite aus u. wird durch die Schwärzungen der Schicht in ihrer Intensität abgestuft, so daß die verschieden erregten Stellen des Leuchtstoffes verschieden stark im Dunkeln leuchten. Bei Bestrahlung mit unsichtbarem Ultraviolett erhält man im Dunkeln dauerndes Leuchten. (Bull. Soc. Franç. Photographie [3] 18. 38—40. Febr. 1931.) FRIESER.

**E. Lehmann**, *Die Sensitometrie auf dem Internationalen Kongreß für Photographie in Dresden*. (Kinotechnik 13. 346—48. 20/9. 1931.) FRIESER.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, **Henry Alfred Piggott** und **Ernest Harry Rodd**, Manchester, *Roisensibilisierung photographischer Halogensilberschichten*. Die lichtempfindlichen Platten oder Filme werden in wss. Lsgg. von unsymmetr. *Poly-methinfarbstoffen* gebadet. — Beispiel für die Herst. der Farbstoffe: 16 Gewichtsteile einer Verb., die durch Rk. von 2:3:3-*Trimethylindoleninmethyljodid* u. *Diphenylformamidin* erhalten ist, u. 7 Gewichtsteile von 1:3:3-*Trimethyl-2-methylenindolin* werden zusammen mit 250 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid 1 Stde. erhitzt. Die tiefrote Lsg. wird durch Abdestillieren des Lösungsm. konz. Bei Abkühlung kristallisiert 1:3:3:1:3<sup>1</sup>:3<sup>1</sup>-*Hexamethylindocarbocyaninjodid* aus. (E. P. 354 898 vom 31/5. 1930, ausg. 10/9. 1931.) GROTE.

**W. L. Makarow**, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung von doppelschichtigen photographischen Papieren*. Auf die positive Emulsionsschicht wird zunächst eine Gelatineschicht mit dem F. 30—40° u. erst dann die negative Emulsionsschicht aufgetragen. Die letztere wird zum Schluß mit einer 2—3%ig. Gelatinelsg. überzogen. (Russ. P. 19 041 vom 3/10. 1929, ausg. 31/1. 1931.) RICHTER.

**K. A. Kolossow**, U. S. S. R., *Herstellung von Barytpapier für photographische Abzüge*. Der Baryt-M. wird zwecks Erhöhung des Glanzes beim Kalandrieren eine Lsg. von Schellack u. Borax zugesetzt. (Russ. P. 19 040 vom 30/9. 1929, ausg. 31/1. 1931.) RICHTER.

**I. A. Chochrenkow**, U. S. S. R., *Herstellung lichtempfindlicher Papiere*. Die Papiere werden mit einer wss. Lsg., die aus einer Diazoverb., z. B.  $\alpha$ -Diazonaphthalin u.  $HPO_3$  in Mischung mit  $CuCl_2$  u. Gummi arabicum besteht, überzogen u. bei etwa 70° schnell getrocknet. (Russ. P. 19 920 vom 20/3. 1929, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

**Ferdinand de Lesseps**, Frankreich, Seine, *Kopieren auf Dichromatfilme*. Um bei gleichbleibender Lichtintensität möglichst gleichmäßig transparente Positive zu erzielen, wird zwischen Negativ u. Kopierlicht ein Film geschaltet, dessen Flächen entsprechend den Schwärzungen des Negativs verschieden angefärbt sind. (F. P. 709 690 vom 20/1. 1931, ausg. 12/8. 1931.) GROTE.

**Abel Albert Pierre Richard**, Frankreich, Seine, *Herstellung ein- oder mehrfarbiger Bildtonfilme, insbesondere Linsenrasterfilme*. Nach dem Kopieren des Bildes unter Freilassen eines für den Ton bestimmten Streifens wird das Bild durch Umkehrung zu einem Positiv entwickelt, worauf die Tonaufzeichnung in den freigelassenen Streifen hineinkopiert wird. (F. P. 708 667 vom 3/4. 1930, ausg. 27/7. 1931.) GROTE.

**John Edward Thornton**, London, *Mehrfarbenkinofilm*. Zu dem Ref. E. P. 224 569 u. 224 570; C. 1928. II. 1644 ist nachzutragen, daß der vorläufige Träger der beiden halbdünnen u. doppeltbreiten Einzelfilme aus porösem Papier besteht, auf das die Filme geklebt werden. (A. P. 1 819 981 vom 5/5. 1924, ausg. 18/8. 1931. E. Prior. 18/5. 1923.) GROTE.

**Paul Hörnicke**, Berlin, *Entwickeln u. Fixieren von belichteten Pausen oder Bildern durch Gase, Dämpfe oder warme oder feuchte Luftgemische*, dad. gek. daß die belichteten Pausen oder Bilder in einem Behälter unter Vakuum gesetzt, dann einer Einw. der Gase, Dämpfe oder w. oder feuchten Luftgemischen ausgesetzt u. zuletzt, gegebenenfalls unter Abspumpen der Gase usw., mit Frischluft behandelt werden. (D. R. P. 495 406 Kl. 57b vom 2/11. 1928, ausg. 7/4. 1930.) GROTE.

**Paul Hörnicke**, Berlin, *Behandlung von belichteten Bildern o. dgl. mittels gasförmiger Mittel*, 1. gek. durch die Zuführung eines einen chem. oder physikal. Vorgang herbeiführenden gasförmigen Mittels nach vorhergehender Behandlung der Bilder o. dgl. im Vakuum. — In den Unteransprüchen wird eine besondere Einrichtung hierfür beschrieben. (D. R. P. 496 199 Kl. 57b vom 11/4. 1929, ausg. 17/4. 1930. Zus. zu D. R. P. 495 406; vorst. Ref.) GROTE.

**Paul Hörnicke**, Berlin, *Behandeln belichteter Bilder o. dgl. durch ein gasförmiges Mittel*. (F. P. 681 510 vom 9/9. 1929, ausg. 15/5. 1930. D. Priorr. 1/11. 1928 u. 10/4. 1929. Oe. P. 124 385 vom 1/10. 1929, ausg. 10/9. 1931. D. Priorr. 1/11. 1928. — Vorst. Ref. [D. R. P. 495 406 u. 496 199].) GROTE.