Chemisches Zentralblatt.

1933 Band II. Nr. 3. 19. Juli.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Hugh S. Taylor, *Die Wechselbeziehungen der Chemie zu anderen Wissenschaften.* Übersicht über die Beziehungen der Chemie zur Astronomie, Mathematik, Physik, Biologie, Medizin u. Geologie. (Ind. Engng. Chem. **25**. 495—97. Mai 1933. Princeton Univ.) BERSIN.

H. Salmang, *Soll man den glasigen Zustand als vierten Zustand der Materie bezeichnen?* Eine Besprechung der bisherigen Anschauungen u. experimentellen Verss. über den glasigen Zustand, besonders der Arbeiten von WEYL u. EITEL (vgl. C. **1932**. II. 3763), führt Vf. zu folgender Ansicht: Der n. Zustand des Glases ist ein Zustand der Solvatation, der des abgeschreckten Glases der Zustand einer reinen, nicht zur Solvatbldg. gelangten Fl. Das Auftreten des Transformationspunktes muß als Beginn der Solvatbldg. bezeichnet werden. Können die Solvate sich bei zu schroffer Abkühlung nicht bilden, so hat man den Zustand der reinen Fl., d. h. den stetigen Verlauf der Eigenschaftstemperaturkurven. — Neue Verss. von SALMANG u. GAREIS zeigten folgende Erscheinungen an reinem Kieselglas. Das Kieselglas oder *Quarzglas* des Handels zeigt zuweilen eine stetige lineare Wärmeausdehnung bis zu den höchsten Tempp., zuweilen aber eine sprunghafte Erhöhung des Wärmeausdehnungskoeff. bei etwa 1300°, der nach einem weiteren Sprung bei etwa 1350° wieder das ursprüngliche Maß annimmt. Durch Erhitzung von Kieselglas mit stetiger Ausdehnung auf etwa 1800° u. schneller Abkühlung an der Luft kann man die Knicke wieder erzeugen, kann man also einen eigenen spröden Zustand des Glases herstellen bzw. ihn vermeiden. Die scharfe Abtrennung des spröden glasigen Zustandes vom plast. Zustand wird auch dadurch hinfällig, daß man im spröden Zustand bei hinreichender Kraftanwendung das Glas plast. verformen kann. — Nach diesen Erfahrungen ist es also nicht mehr notwendig, dem *glasigen Zustand* ein Eigendasein neben den 3 Hauptaggregatzuständen zuzuschreiben, da ja auch andere Abarten des fl. Zustandes, z. B. der hyperkrit. Zustand der Dämpfe, nicht als selbständiger Aggregatzustand bezeichnet werden. (Naturwiss. **21**. 391—92. 26/5. 1933. Aachen.) SKALIKS.

Heinrich Lange, *Zur Physik der polymorphen und magnetischen Umwandlungen.* Die in metall. Systemen auftretenden 3 verschiedenen Formen von Umwandlungsvorgängen, die polymorphen Umwandlungen, die Überstrukturumwandlungen u. die magnet. Umwandlungen, werden im Zusammenhang betrachtet. U. zwar ergibt sich aus der durch WEISZ u. HEISENBERG bekannten Kinetik der magnet. Umwandung eine Deutung der übrigen Umwandlungserscheinungen. Magnet. Umwandlung, Überstrukturbldg. u. auch die Gitteränderung bei polymorpher Umwandlung sind sämtlich als Vorgänge in nur einer Komponente anzusehen. Magnet. Umwandlung u. Gitteränderung bei polymorpher Umwandlung haben nach DEHLINGER ähnliche Ursachen (Entropieänderung des Elektronensystems). Die Anwendung auf die Vorgänge bei der Stahlhärtung läßt den Martensit als Zwischenstufe der Austenit-Perlitumwandlung erkennen. Das Temperaturgesetz der Austenit-Martensitumwandlung entspricht dem Temperaturgesetz derjenigen Umwandlungsformen, die mit Überstrukturbldg. verbunden sind. (Z. techn. Physik **14**. 226—29. 1933. Düsseldorf.) SKALIKS.

Ludwig Imre, *Zur Kinetik der Oberflächenvorgänge an Krystallgittern.* II. *Die Elementarprozesse bei der Ausbildung einer aus mehreren Komponenten bestehenden Grenzschicht.* (I. vgl. C. **1931**. II. 2438.) Die in der ersten Arbeit nur in formaler Hinsicht durchgeführte Zerlegung des zeitlichen Verlaufs der Anlagerung von Ionen an Krystallgittern in gekoppelte Elementarrkk. wird jetzt auch experimentell geprüft. Die Geschwindigkeiten werden gemessen. Es ergibt sich, daß die Wahrscheinlichkeit der Ionendehydratation an der Phasengrenze eine für die ganze Adsorptionsverb. charakterist. Größe ist. Sie ist groß bei wl. u. klein bei ll. Adsorpitonsverbb., hängt aber wahrscheinlich nur in untergeordnetem Maße von der Struktur der Ober-

fläche ab. Der bisher als „zweite Stufe" bezeichnete Zustand bedeutet schon die Aufnahme der Adsorptivions in die feste Oberflächenschicht des Adsorbens. Das Dehydratationsgleichgewicht wird auch bei ll. Adsorptionsverbb. schnell erreicht. Alle Zeiteffekte sind nur der Umkrystallisation des Adsorbens zuzuschreiben. Die stufenweise Einlagerung des Adsorptivions läßt sich ganz allgemein auf Grund der Vorstellungen über das Krystallwachstum erklären u. steht damit in guter Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen zweigliedrigen Exponentialfunktion für die zeitliche Beschreibung dieser Anlagerungsvorgänge. Die beschriebenen Erscheinungen stehen nicht in Widerspruch zu den Befunden, daß bei Fällungsrkk. oft auch fremde, nicht mischkrystallbildende Ionen in den Nd. aufgenommen, bei der Umkrystallisation aber wieder ausgestoßen werden. (Z. physik. Chem. Abt. A. **164**. 327—42. 1933. Budapest, Radiolog. Inst. d. Univ.) Trömel.

Ludwig Imre, *Grenzflächengleichgewichte und innere Gleichgewichte in heterogenen Systemen. I. Über die Austausch- und Aufladungsvorgänge an heteropolaren Krystallflächen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Adsorptionswärme von $Pb^{\cdot\cdot}$ an Bleisulfat u. Bleijodid wurde durch Beobachtungen über die Temperaturabhängigkeit der Adsorption gemessen. Die Resultate lassen sich durch Betrachtungen über die Austauschvorgänge an der Phasengrenze solcher Systeme dahin verallgemeinern, daß die Adsorptionswärme der Ionen eines heteropolaren Salzes an der Oberfläche des betreffenden Salzes gleich ist dem n-ten Bruchteil der negativen Lösungswärme (pro Grammol. Salz), wobei n die Zahl der Ionen im Salz bedeutet. Diese Deutung der Adsorptionswärme reicht auch aus, um die Konstanten der Adsorptionsisothermen in einfachen Systemen zu berechnen bei Adsorption größerer Ionenmengen, die zur Aufladung der Oberfläche führt. Die für das System AgJ-$Ag^{\cdot}$ bzw. AgJ-J' durchgeführte Rechnung steht in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. In den hier behandelten speziellen Systemen kann die Einlagerung der Adsorptivions in die tieferen Schichten des adsorbierenden Salzes durch dieselbe Wärmemenge gekennzeichnet werden wie die Anlagerungen an der Oberfläche. (Z. physik. Chem. Abt. A. **164**. 343—63. 1933. Budapest, Radiolog. Inst. d. Univ.) Trömel.

Ludwig Imre, *Oberflächengleichgewichte und innere Gleichgewichte in heterogenen Systemen. II. Beiträge zur Theorie der fraktionierten Krystallisation.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Mitreißung eines in kleinen Mengen vorliegenden Ions mit größeren Mengen eines heteropolaren Salzes wird für den Fall untersucht, daß das Ion Mischkrystall mit dem Salz bildet u. die Entstehung des Mischkrystalls verhältnismäßig schnell erfolgt. Mit Hilfe der Adsorbierbarkeiten der Komponenten wird eine zahlenmäßige Darst. der fraktionierten Krystallisation versucht. Die Adsorbierbarkeiten können durch die Adsorptionswärmen nahezu vollständig charakterisiert werden, weil in Mischkrystallsystemen die Adsorptionsvolumina näherungsweise gleich sind. Die hergeleiteten Verteilungsfaktoren wurden bei den Systemen $BaSO_4''$-$Ra^{\cdot\cdot}$ in guter, bei $BaSO_4''$-$Pb^{\cdot\cdot}$ in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung gefunden. Die Berechnung der Adsorptionswärmen für alle Komponenten des Mischkrystalls ist noch nicht möglich. Sind die Gitter der sich mischenden Salze sehr ähnlich, so läßt sich die Anlagerung der einzelnen Komponente auch an den Mischkrystall durch dieselbe Energiemenge kennzeichnen wie bei dem reinen Gitter der betreffenden Komponente. Es ist also nur die Kenntnis der Lösungswärmen nötig. Eine derartige Rechnung bei den Systemen Bariumnitrat-ThB(Blei)nitrat stimmt mit den direkten Krystallisationsverss. gut überein. (Z. physik. Chem. Abt. A. **164**. 364—76. 1933. Budapest, Radiol. Inst. d. Univ.) Trömel.

I. Obinata und **G. Wassermann**, *Röntgenographische Untersuchung der Löslichkeit von Aluminium in Kupfer.* Es wurde röntgenograph. die Löslichkeitsgrenze von Al in Cu bestimmt. Die von Stockdale (J. Inst. Metals **28** [1922]. 273) angegebene Löslichkeitsgrenze wurde im wesentlichen bestätigt. Unterhalb 650° konnte keine Änderung der Löslichkeit in Abhängigkeit von der Temp. festgestellt werden. Bei den untersuchten Al-Cu-Mischkrystallen konnte keine Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Korngröße oder dem Entstehungszustand der Krystalle gefunden werden. (Naturwiss. **21**. 382—85. 26/5. 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Metallforsch.) Skaliks.

A. Ferrari und **C. Colla**, *Über die Bedeutung der Krystallform bei der Bildung fester Lösungen. IX. Thermische Analyse der wasserfreien Systeme $CoCl_2$-$SnCl_2$ und $FeCl_2$-$SnCl_2$.* (VIII. vgl. C. **1931**. I. 3432.) $CoCl_2$ u. $FeCl_2$ besitzen rhomboedr. Krystallstruktur vom $MgCl_2$-Typ (C. **1927**. II. 2646) während $SnCl_2$ rhomb. krystallisiert.

Die danach bestehende Erwartung, daß die Systeme $CoCl_2$-$SnCl_2$ u. $FeCl_2$-$SnCl_2$ keine Mischbarkeit aufweisen, wird durch die therm. Analyse bestätigt. Es liegen Eutektika vor, deren Temp. nahezu mit dem F. des $SnCl_2$ übereinstimmt. Vff. zählen einige Fälle ähnlicher Art auf u. diskutieren die Frage, ob hierbei sowie in solchen Fällen, wo das Eutektikum nahe bei 100% der tiefer schm. Komponente, jedoch etwas tiefer als deren F. liegt, dieser F. u. das Eutektikum bzw. die sich ausscheidenden Phasen zusammenfallen. Diese Frage wird für das von Ferrari u. Inganni (C. **1931**. I. 2716) untersuchte System $CoCl_2$-$ZnCl_2$ von Bassett u. Bedwell (C. **1931**. II. 3192) verneint, von den meisten Autoren jedoch im allgemeinen bejaht. In den hier untersuchten Systemen werden auf Grund mathemat. Kurvenkonstruktionen Eutektika bei ca. 240° mit den Zuss. 4% $CoCl_2$ + 96% $SnCl_2$ bzw. 2% $FeCl_2$ + 98% $SnCl_2$ angenommen. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] **17**. 312—17. 19/2. 1933. Mailand, Univ., Inst. f. allg. u. physikal. Chemie.) R. K. Müller.

William T. Reburn und **William N. Shearer**, *Gleichgewicht in ternären Flüssigkeitssystemen.* Vff. berichten über die Gleichgewichtskurven von ternären Systemen, die aus W., einer polaren organ. Fl. u. einem Halogenwasserstoff bestehen. Es werden folgende Systeme bei 25° z. T. auch bei 40 u. 55° untersucht: W., Isoamylalkohol u. HCl, HBr oder HJ; W., Isobutylalkohol u. HCl, HBr oder HJ; W., Butylalkohol u. HCl; W., Cyclohexan u. HCl. Die Verss. zeigen, daß die gegenseitige Löslichkeit von W. u. der betreffenden polaren Fl. durch Zugabe von Halogenwasserstoffen vergrößert wird. Die Löslichkeit des W. in polaren organ. Fll. steigt mit wachsendem Halogenwasserstoffgeh. rascher an als die Löslichkeit der polaren Fl. in W. Die die Mischbarkeit erhöhende Wrkg. der Halogenwasserstoffe steigt von HCl zu HJ an. Die Verss. werden kurz im Sinne der Harkin-Kingschen Anschauungen (C. **1919**. III. 691) über die Mischbarkeit in Abhängigkeit von den Kohäsionskräften in den einzelnen Flüssigkeitskomponenten besprochen. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 1774—79. Mai 1933. Oregon, Eugene, Chem. Lab., Univ.) Juza.

Z. Karaoglanov und **B. Sagortschev**, *Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen.* XII. *Vorgänge, bei welchen sich Cadmiumsalze beteiligen.* (XI. vgl. C. **1933**. I. 3271.) Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigen, daß beim Fällen von gewissen Cd-Salzen günstige Bedingungen für den Ablauf von sek. Vorgängen vorhanden sind. Beim Fällen von $CdBr_2$ oder $CdCl_2$ mit Na_2S entstehen sek. Fällungsprodd. aus CdS u. CdX_2 der wahrscheinlichen Zus. $CdS \cdot CdX_2$. Diese Verbb. sind unbeständig, u. es stellt sich zwischen dem Nd. u. dem sich in Lsg. befindlichen CdX_2 ein Gleichgewicht ein, dessen Zustand von der CdX_2-Konz., nicht aber wesentlich davon abhängt, ob die Fällung in Ggw. von CH_3COOH, HBr oder HCl ausgeführt wird u. ob sich $CdBr_2$ oder $CdCl_2$ an dem Fällungsvorgang beteiligt. Der Fällungsvorgang zwischen $CdSO_4$- u. Na_2S-Lsgg. ist ebenfalls von sek. Prodd. begleitet, deren Menge aber gering ist. Der Vorgang beim Fällen von CdX_2 mit K_2CO_3 unterscheidet sich wesentlich von demjenigen, welcher beim Fällen von $CdSO_4$ mit K_2CO_3 stattfindet. Im letzteren Falle ist die Menge des sek. Prod. viel größer u. kann durch die Annahme der Bldg. von komplexen Cd-Sulfatkationen erklärt werden. Die Fällung von $CdBr_2$ $CdCl_2$ oder $CdSO_4$ mit $Na_2C_2O_4$ verläuft glatt ohne die Bldg. von sek. Prodd. Der Fällungsvorgang ist somit nicht nur von der Natur des Cd-Salzes, sondern auch von der Natur des Fällungsmittels bzw. des Nd. abhängig, wobei die sek. Fällungsprodd. um so schwerer l. sind, je schwerer l. die entsprechenden Hauptfällungsprodd. sind, u. sich als selbständige Phasen in dem Nd. befinden. (Z. anorg. allg. Chem. **211**. 227 bis 232. April 1933. Sofia [Bulgarien], Univ.) Klever.

J. Horace Faull jr. und **George Shannon Forbes**, *Gleichgewichte, Komplexionen und elektrometrische Titrationen.* I. *Jod und Brom in Chlorwasserstoffsäure.* Vgl. Forbes u. Fuoss, C. **1927**. I. 2050 für die Ausführung der Unterss. Der Typ der zu messenden Elemente ist: $-HgHg_2Cl_2|HCl\ 4\text{-n.}||HCl-4\text{-n.}Br_2$ oder $J_2|PtIr+$. Vff. berücksichtigen die Komplexbldg. der Halogene u. ihrer Ionen u. die früher vernachlässigte Oxydation der Cl-Ionen. Es wird eine Apparatur beschrieben, die sämtliche Fehlerquellen, wie Luftzutritt u. Substanzverlust, vermeidet. Es wird das molare Potential von Cl_2 in HCl bestimmt. Es werden die zwischen Jod u. Chlorionen auftretenden Gleichgewichte formuliert u. daraus $K_\gamma = [J']^2[Cl_2]/[J_2]\,[Cl']^2$ berechnet. Auf hohe Verdünnungen extrapoliert, ist K_γ in 4-n. HCl $= 1{,}67 \cdot 10^{-27}$, in 6-n. HCl $= 1{,}05 \cdot 10^{-27}$. Es werden ferner abgewogene Jodidmengen zu den Jodlsgg. gegeben u. das Potential nach jedem Zusatz gemessen, daraus der gesamte Chlorgeh. berechnet. Bei den Lsgg. von Br_2 in HCl u. J_2 in HBr wird bessere Übereinstimmung gefunden. Die Verb.

$JCl \cdot Cl_2$ kann nicht stabil sein. Die elektrometr. Titration von Jod mit Chlor wird in 4-n. u. 6-n. HCl durchgeführt. Dabei werden 1. zu den Jodlsgg. ($J_2 < 0{,}1$) durch Elektrolyse des HCl kleine Mengen von Chlor zugesetzt, 2. bei einer gleichen Jodlsg. abgewogene Mengen KJ, u. nach jedem Zusatz wird das Potential gemessen. Die Werte $\Delta E/\Delta$ [Cl] u. $\Delta E/\Delta$ [KJ] sind graph. aufgetragen. Die Messungen sind auf 0,02% genau. Die Empfindlichkeit der Methode ist um so größer, je spitzer der Winkel, in dem sich die beiden Kurven schneiden. Die für Br_2 in HCl erhaltene Potentialkurve stimmt mit der berechneten überein, wenn dabei die Rk. zwischen Br_2- u. Cl-Ionen, die Bldg. von BrCl u. die Ggw. der verschiedenen Komplexionen berücksichtigt wird. Elektrometr. Titrationen von Br_2 mit Cl_2 zeigen große Abweichungen von der Theorie u. sind prakt. wertlos, besonders in Ggw. von Jodmonochlorid. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 1809—20. Mai 1933. Cambridge, Massachusetts, Chem. Lab. of Harvard Univ.) Gaede.

George Shannon Forbes und **J. Horace Faull jr.**, *Gleichgewichte, komplexe Ionen und elektrometrische Titrationen. II. Jod, Brom und Bromwasserstoffsäure. Jodtribromid.* Vff. untersuchen nach der in der vorst. Arbeit besprochenen Methode die Gleichgewichte u. elektrometr. Titrationen von J_2 u. Br_2 in HBr unter Berücksichtigung der Komplexbldgg. u. vergleichen mit den mathemat. errechneten Werten. Das molare Potential von Br_2 in 0,974-n., 4,13-n. u. 4,72-n. HBr wird bestimmt u. entsprechend im Mittel 1,054 75, 0,9020 u. 0,8706 V gefunden. Für $K_r = [Br_2]\,[J^-]^2/[J_2]\,[Br^-]^2$ wird $5 \cdot 10^{-17}$ in 0,97-n. HBr u. $8 \cdot 10^{-18}$ in 4,7-n. HBr angegeben. Ebenso wird die Dissoziationskonstante von Jodmonobromid in Bromwasserstoffsäure bestimmt zu $2 \cdot 10^{-8}$ in 0,97-n. u. $3 \cdot 10^{-8}$ in 4,7-n. HBr. Die Ergebnisse der elektrometr. Titrationen stimmen auf 0,01%. Es wird die Existenz von Jodtribromid wahrscheinlich gemacht. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 1820—30. Mai 1933. Cambridge, Massachusetts, Chem. Lab. of Harvard Univ.) Gaede.

P. Locuty und **P. Laffitte**, *Über das System Ammonsulfat, Schwefelsäure, Wasser.* Vff. untersuchen das System bei 30, 50 u. 70° u. bestimmen die Isothermen bei diesen Tempp. Folgende definale Salze wurden gefunden: $(NH_4)_2SO_3$; $(NH_4)_2SO_4$, $H_2SO_4 = S_{1-1}$; ferner S_{3-1} u. S_{4-1}. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 1311—14. 1/5. 1933.) Gü.

Jaroslav Chloupek, *Über einen Fall der Bildung von Syngenit.* In Lsgg., die $Ca(JO_3)_2$ u. K_2SO_4 enthalten, wird als feste Phase ein u. Mk. monokliner, seidiger, gipsähnlicher Nd. erhalten, der sich — besonders durch Unters. des W.-Geh. — als Syngenit identifizieren läßt. Für dessen Entstehung wird die Gleichung:

$$Ca(JO_3)_2 \cdot 6\,H_2O + 2\,K_2SO_4 = CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O + 2\,KJO_3 + aq.$$

angenommen. Die Grenzen der K_2SO_4-Konz., innerhalb deren die Syngenitausscheidung erfolgen kann, werden nach Daten von van't Hoff für 25, 50 u. 80° berechnet. (Chem. Listy Vědu Průmysl **27**. 197—99. 10/5. 1933.) R. K. Müller.

Samuel J. Kiehl und **Henry B. Hardt**, *Die Zersetzungsdrucke von Magnesiumammoniumphosphathexahydrat und einiger verwandter Stoffe.* VII. (VI. vgl. C. **1932**. II. 2931.) Vff. untersuchen die Dampfdrucke von $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$, $MgHPO_4 \cdot 7\,H_2O$ u. der Zers.-Prodd., die beim Erhitzen der Hydrate entstehen. Es handelt sich hierbei um univariante Systeme. Für die Dampfdruckmessungen nach der stat. Methode wird der etwas abgeänderte App. von Kiehl, Wallace, C. **1927**. I. 1807, benutzt. Bei höheren Tempp. wird wegen des hohen Dampfdrucks von Hg Woodsches Metall als Manometersperrfl. verwandt. Es wird die Darst. von $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ aus $NaHPO_4 \cdot 12\,H_2O$, Magnesiamischung u. NH_3 bei gewöhnlicher Temp., von $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ aus denselben Substanzen bei 100°, von $MgHPO_4 \cdot 7\,H_2O$ aus $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ u. $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$ bei Zimmertemp. u. von $MgHPO_4 \cdot 3\,H_2O$ durch Erwärmen des 7. Hydrates in der Mutterlauge auf 35° angegeben. — System I:

$$MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O \rightleftharpoons MgNH_4PO_4 \cdot H_2O + 6\,H_2O\,,$$

bis etwa 60°. System II: $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O \rightleftharpoons MgHPO_4 \cdot 3\,H_2O + x\,H_2O + NH_3$, bis etwa 159° im geschlossenen Gefäß u. in Ggw. von $MgNH_4PO_4 \cdot 7\,H_2O$. Die Rk. ist nur bis etwa 157° reversibel. System III:

$$3\,MgNH_4PO_4 \cdot H_2O \rightleftharpoons MgNH_4PO_4 + Mg_2P_2O_7 + 2\,NH_3 + H_2O\,,$$

die Bldg. von $Mg_2P_2O_7$ beginnt bei etwa 200°. System IV:

$$MgHPO_4 \cdot 7\,H_2O \longrightarrow MgHPO_4 \cdot 3\,H_2O + 4\,H_2O\,,$$

das 7-Hydrat geht bereits bei gewöhnlicher Temp., besonders im Licht, nach 1—2 Tagen in das 3-Hydrat über. System IV: $MgHPO_4 : 3\,H_2O \rightleftharpoons MgHPO_4 \cdot H_2O + 2\,H_2O$ bis etwa 158°, bei höherer Temp. entsteht irreversibel $Mg_2P_2O_7$. — Bei der Überführung von $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ in $Mg_2P_2O_7$ für analyt. Zwecke im offenen Gefäß genügt eine

Temp. von 250°. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 605—18. Febr. 1933. New York City, Dep. of Chem., Columbia Univ.) Leyser.

J.-P. Mathieu, *Die Lösungen von Akalichromtartraten.* Aus Unterss. des Zirkulardichroismus von Lsgg., die $Cr(NO_3)_3$, Na-Tartrat u. NaOH enthalten, schließt Vf., daß in diesen Lsgg. Gleichgewichte vorliegen zwischen den bereits C. **1933**. I. 918 angenommenen Ionen $[TCr]^{---}$ (T = Weinsäureradikal), Ionen der Zus. T_3Cr, deren Ladung nicht angegeben wird, u. evtl. noch anderen Ionen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 1222—24. 24/4. 1933.) L. Engel.

Alan Newton Campbell und **Edith M. Brown**, *Die Affinitätskonstante von Anilin in Aceton-Wassermischungen.* (Vgl. Pring, C. **1924**. II. 1776.) Gegen die bisherigen Werte der Affinitätskonstanten K_b von organ. Basen wird eingewandt, daß sie indirekt aus der Hydrolyse der Salze der Basen in einem Überschuß von freier Base abgeleitet sind u. daß dabei die stillschweigende Annahme gemacht ist, daß die Base in der Lsg. vollständig hydratisiert ist. Die Gleichgewichtseinstellung ist nicht berücksichtigt. Vff. bestimmen das vollständige Zustandsdiagramm Anilin-Aceton-W. bei 30°. Sie messen die Ionisation des Anilins nach der Indicatormethode u. finden für die wahre Affinitätskonstante den Wert $K_b = 2 \cdot 10^{-10}$. (Trans. electrochem. Soc. **63**. 6 Seiten. Mai 1933. Univ. of Manitoba, Dep. of Chem. Sep.) Gaede.

Kurt Fischbeck, *Über das Reaktionsvermögen der festen Stoffe.* Die Unters. über das Rk.-Vermögen fester Stoffe umfaßt nach Vf. die Umsetzungen fester Stoffe mit Gasen, Fll. u. festen Stoffen, soweit sie nur durch die feste Krystallart bedingt sind. Dieses gewaltig große Rk.-Gebiet unterteilt Vf. in Rkk. 1. Ordnung: 1 Krystallart reagiert u. ergibt: 1 Gas — Sublimation; Fl. — Schmelzen; 1 Krystallart — polymorphe Umwandlung; 1 Krystallart u. 1 Gas — Carbonatdissoziation; 1 Krystallart u. 1 Fl. — Zers. von $CaCO_3 \cdot 6\,H_2O$; 1 Gas u. 1 Fl. — Tripelpunkt u. in Rkk. 2. Ordnung: 1 Krystallart u. 1 Gas reagieren u. ergeben: 1 Gas — Verbrennungen; 1 Fl. — Bldg. von Schwermetallhalogeniden bei erhöhter Temp.; 1 Krystallart — Oxydation von Metallen, Anlauf, Zementation; 1 Krystallart u. 1 Gas — Red. von Oxyden, Röstvorgang; 1 Gas u. 1 Fl. — geschm. Metalle aus Oxyden durch Red. bei erhöhter Temp. Es reagieren 1 Krystallart u. 1 Fl. Es entsteht: 1 Fl. — einfaches Auflösen von Salzen; 1 Krystallart — „inkongruentes Erstarren" in binären Systemen; 1 Krystallart u. 1 Gas — Einw. von fl. S auf manche Metalloxyde; 1 Krystallart u. 1 Fl. — „inkongruentes Schmelzen" in binären Systemen; 1 Gas u. 1 Fl. — Auflösen unter Gasentw. Wenn 2 Krystallarten reagieren, ergeben sich: 1 Fl. — Schmelzen eines Eutektikums; 1 oder 2 Krystallarten — „Krystallpulverrkk."; 1 Krystallart u. 1 Gas — $CaCO_3 + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3 + CO_2$. Für die Rkk., bei denen feste Stoffe mitwirken, gilt als Grundgleichung für die Rk.-Geschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot (a - c)}{w/F + \frac{1}{D}\int d\,l/q}.$$

Voraussetzung ist, daß die Rk. nicht autokatalyt. beeinflußt wird. Dabei stellt w/F den chem. Widerstand, der Faktor $1/D \int d\,l/q$ den Diffusionswiderstand dar. Bei Festsetzung bestimmter realisierbarer Vers.-Bedingungen lassen sich aus dieser Grundgleichung Gleichungen von prakt. Anwendbarkeit gewinnen. Von den 3 Arten der Katalyse: Keimbildungs-, Keimwirkungskatalyse u. Katalyse durch Ausbldg. von Lokalelementen kommt hier nur die 2. in Frage. Die beiden anderen sind bedingt durch während der Rk. entstehende Stoffe, nicht durch die Ausgangskomponenten. Die Keimwirkungskatalyse läßt sich durch Formeln schwer erfassen, weil die Entw. der katalyt. Wirksamkeit nicht unmittelbar vom Umsatzgrad abhängt. — Im speziellen Teil berichtet Vf. über das Anlaufen. Es werden die Anlaufvorgänge, die Struktur der Anlaufschichten u. der Einfluß der Vers.-Bedingungen auf ihre Entstehung untersucht. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**. 316—30. Mai 1933.) E. Hoffmann.

Charles Edwin Teeter jr., *Die Dissoziationsgeschwindigkeit von Stickstofftetroxyd.* Ausführliche Darst. der C. **1933**. I. 176 ref. Arbeit. Vf. diskutiert die Einsteinsche Gleichung der Schalldispersion für ein dissoziierendes Gas, die seinen Messungen u. denen von Richards u. Reid (C. **1933**. I. 2657) zugrunde gelegt wird. Es wird gezeigt, daß die dort gemachten Vereinfachungen nicht zulässig sind, daß aber die Dispersionsgleichung von D. G. C. Luck (C. **1932**. II. 1897), in der die Realität der Gase berücksichtigt wird, wegen mangelnder experimenteller Daten nicht angewendet werden kann, daß ferner die theoret. u. experimentellen Unterss. von Kneser über

Schalldispersion in CO_2 (C. **1932**. I. 504) eine neue Unsicherheit in die Auswertung der Resultate für das N_2O_4 bringen, da die Einstellung der Schwingungsfreiheitsgrade einen Dispersionseffekt im selben Gebiet bewirken können. Es folgt eine ausführliche Schilderung der Experimente des Vf. über Schalldispersion im N_2O_4 bei Drucken von 150 bis 760 mm u. Frequenzen von 53000 bis 860000 Hertz, welche denen von Richards u. Reid ähnlich sind. Vf. folgert aber aus den Resultaten, daß es nicht möglich ist, die drei störenden Faktoren — Absorption, Abweichung vom idealen Gasgesetz u. Einstellungszeit der Schwingungsfreiheitsgrade — zu eliminieren. Im Gegensatz zu Richards u. Reid nimmt Vf. an, daß die bisherigen Ergebnisse keinen Schluß auf die Dissoziationsgeschwindigkeit des N_2O_4 zulassen. (J. chem. Physics **1**. 251—65. April 1933. Cambridge, Massachusetts Inst. of Techn., Res. Lab. of Inorganic Chemistry.) Brauer.

W. M. Malisoff und **E. M. Marks**, *Die thermische Zersetzung von Äthylmercaptan und Äthylsulfid.* Erwiderung auf die von Trenner u. Taylor vorgebrachte Kritik (C. **1933**. I. 2641) an der Arbeit der Vff. über das therm. Verh. von in KW-stoffen gel. Schwefelverbb. (C. **1932**. I. 211). Vff. betonen, daß ihre Verss. in Lösungsmm. mit Partialdrucken von 10 mm bei etwa 400° u. wenigen Sekunden Kontaktzeit ausgeführt wurden, während Trenner u. Taylor mit höheren Drucken u. in einem weiteren Temp.-Bereich arbeiteten, so daß die Resultate nicht vergleichbar sind. (Vgl. folg. Ref.) (J. chem. Physics **1**. 284—85. April 1933. Philadelphia, Pennsylv., Atlantic Refining Co.) Brauer.

Nelson R. Trenner und **H. Austin Taylor**, *Die thermische Zersetzung von Äthylmercaptan und Äthylsulfid. Erwiderung.* (Vgl. vorst. Ref. u. C. **1933**. I. 2641.) Vff. führen an, daß nach ihren Verss. das Charakteristikum der Mercaptanzers. im Vorhandensein einer Induktionsperiode liegt, welche durch Wand u. Fremdgas beeinflußt wird u. welche gerade bei den niedrigen Drucken von Malisoff u. Marks hätte bemerkbar sein müssen. (J. chem. Physics **1**. 286. April 1933. New York, Univ., Dep. of Chem.) Brauer.

Sinnosuke Matuura, *Die Geschwindigkeit der Verseifung des Chlors in Monochloracetaten.* Vf. untersucht die Verseifung von 1. $CH_2ClCOOK$ durch H_2O, 2. $CH_2ClCOOK$ durch KOH u. 3. $CH_2ClCOONa$ durch NaOH bei Tempp. zwischen 20 u. 30°. Die 1. Rk. kann als monomolekulare Rk. angesehen werden, die beiden anderen als bimolekulare Rkk. Die Geschwindigkeitskonstante der 2. Rk. ist größer als die der 3. Die Geschwindigkeit der 2. Rk. wird durch Zusatz von KNO_3 vermindert. (Bull. chem. Soc. Japan **8**. 113—20. April 1933. Hirosima, T. H., Dept. of Applied Chem. [Orig.: Engl.].) Lorenz.

Arthur Henry Hughes und **Eric Keightley Rideal**, *Über die Geschwindigkeit der Oxydation monomolekularer Schichten ungesättigter Fettsäuren.* Rkk. in monomolekularen Schichten bieten einige eigenartige Aspekte. Betrachtet wird ein monomolekularer Ölsäurefilm auf einer verd. sauren $KMnO_4$-Lsg. Im Zustand des hochexpandierten Films ist die Doppelbindung der Ölsäure für das Oxydationsmittel leicht zugänglich; bei Kompression des Filmes wächst die Zahl der Ölsäuremoll./Flächeneinheit; es wäre also eine Vergrößerung der Rk.-Geschwindigkeit zu erwarten, wenn die akt. M. des MnO_4-Ions konstant bleibt. Während der Kompression des Films wird aber die Doppelbindung von der W.-Oberfläche entfernt. Wenn die Ölsäuremoll. nicht therm. Bewegung zeigten, müßten an einem krit. Punkt alle Doppelbindungen für das Oxydationsmittel unerreichbar werden, die Rk. müßte aufhören. Infolge der therm. Bewegung kann die Doppelbindung die KW-stoffbarriere, die zwischen ihr u. der Oberfläche während der Kompression errichtet wird, durchdringen u. das Oxydationsmittel erreichen. Die Leichtigkeit dieses Durchdringens wird abhängen von der Dicke der Barriere u. der Beweglichkeit des Mol. Die Rk. ist also nicht nur durch die üblichen Faktoren, wie Stoßzahl, Wahrscheinlichkeit u. Größe der Energieübertragung bestimmt, sondern zusätzlich noch durch einen Zugänglichkeitsfaktor, der in expandierten Filmen 1, aber in hochkomprimierten starren Filmen 0 ist.

Vff. untersuchen die Oxydation von: Ölsäure, cis-Petroselinsäure, Δ^2-Isoölsäure u. Chaulmoograsäure (Doppelbindungen 7, 4, 1 bzw. 13 C-Atome von der COOH-Gruppe entfernt). Die Änderungen der Luft-Fl.-Potentialdifferenz (Δv) während der Ausbildung des Filmes u. während der Rk. wird nach der Methode von Schulman u. Rideal (C. **1930**. II. 1050. **1931**. I. 1583) gemessen. Die $\Delta v/n$-Kurve (n = Zahl der Moll./qcm) von Ölsäure auf $^1/_{100}$-n. H_2SO_4 ähnelt im allgemeinen Verh. der von Myristinsäure. Zugabe von 1% $KMnO_4$ zu der $^1/_{100}$-n. H_2SO_4 ändert den Myristinsäurefilm nicht.

Bei Ölsäure liegt Δv nach Zugabe von 1% $KMnO_4$ bedeutend höher (~100 mV) u. Δv fällt dann rasch um etwa 100 mV in 10 Minuten, nach 90 Minuten ist der Film verschwunden. Es erfolgt also rasche Oxydation der Ölsäure, die Endprodd. der Oxydation lösen sich in W. Durch Herabsetzung der $KMnO_4$-Konz. kann der Abbauprozeß messend verfolgt werden. Bei 0,0015—0,0030% $KMnO_4$ steigt Δv — anfänglich das gleiche wie bei Abwesenheit von $KMnO_4$ — zuerst rasch, dann langsamer an. Das Maximum von Δv ändert sich mit dem Anfangswert von n. Nach Erreichung des Maximalwertes nimmt Δv langsam ab, bis sich der Film gel. hat. Petroselinsäure ähnelt der Ölsäure. Die Rk. erfolgt wohl in zwei Stufen: zunächst Oxydation an der Doppelbindung unter Bldg. einer Dioxyverb., dann Öffnung der KW-stoffkette an der Stelle der ursprünglichen Doppelbindung unter Lsg. der Rk.-Prodd. Die Rkk. erweisen sich als monomolekular, wenigstens im Anfangsstadium. Es zeigt sich, daß bei Kompression des Ölsäurefilms eine Abnahme der Rk.-Geschwindigkeit bemerkbar wird, wenn die für ein Mol. zur Verfügung stehende Fläche 55 Å² beträgt, beim Petroselinsäurefilm erst, wenn die Fläche 40 Å² beträgt. Eine vollständige Unterdrückung der Rk. durch Kompression ist nicht möglich; immerhin ist bei den höchsten Kompressionen die Geschwindigkeitskonstante auf den 10. Teil vermindert. Der Unterschied in den Flächen/Mol., bei dem für Ölsäure u. für Petroselinsäure eine Verringerung der Rk.-Geschwindigkeit bemerkbar wird, ist etwa gleich der Fläche von 3 CH_2-Gruppen, die flach in der Oberfläche liegen. Da bei der Petroselinsäure die Doppelbindung 3 C-Atome näher an der COOH-Gruppe liegt als die Doppelbindung der Ölsäure, beruht wohl der Unterschied bei diesen beiden Säuren darauf, daß bei der Ölsäure die Entfernung der Doppelbindung aus der Nachbarschaft des Oxydationsmittels in einem früheren Stadium der Kompression erfolgt als bei der Petroselinsäure. Bei der Ölsäure bewirkt eine Vermehrung des zweidimensionalen Oberflächendruckes um 1 Dyn/cm bereits eine Herabsetzung der Rk.-Geschwindigkeit auf die Hälfte, während der gleiche Effekt bei Petroselinsäure erst bei einer Änderung um 9 Dyn/cm erreicht wird. — Δ^2-Ölsäure unterscheidet sich von den beiden erstgenannten Säuren. Die Vertikalkomponente des elektr. Moments/Mol. μ (berechnet aus $\Delta v = 4\pi n \mu$) ist $4{,}2 \cdot 10^{-19}$, also doppelt so groß wie bei Öl- u. Petroselinsäure ($2{,}1 \cdot 10^{-19}$). Bei der Oxydation des Filmes von Δ^2-Isoölsäure mit 0,003%ig. $KMnO_4$-Lsg. fällt Δv auf einen konstanten Wert rasch ab. Der resultierende Film ist nach dem Oberflächenpotential u. der Oberflächendruckkurve ein Palmitinsäurefilm (bei langsamer Oxydation geht etwas Dioxystearinsäure in Lsg.; bei rascher Oxydation besteht vollkommene Übereinstimmung). Der erste Schritt der Oxydation führt zur Dioxystearinsäure, deren Δv etwa gleich dem der Isoölsäure ist; die Öffnung der ursprünglichen Doppelbindung unter Bldg. von Palmitinsäure erfolgt dann sehr rasch. — Der Chaulmoograsäurefilm ist bei Kompression sehr unstabil u. bricht bei 33 Å²/Mol. bei nur 7 Dyn/cm zusammen. Die Vertikalkomponente des elektr. Moments/Mol. ist $2{,}5 \cdot 10^{-19}$, größer als bei Ölsäure u. Petroselinsäure; anscheinend ist die Doppelbindung im Fünferring polarer als in der Kette. Bei der Oxydation mit 0,0003%ig. $KMnO_4$-Lsg. steigt Δv langsam an u. fällt dann ab; nach 3 Stdn. ist der Film vollkommen verschwunden. Die Rk. ist monomolekular. Die Geschwindigkeitskonstante bleibt über das ganze Kompressionsbereich konstant. Die Doppelbindung im Chaulmoograsäuremol. muß also, obwohl sie 13 C-Atome von der COOH-Gruppe entfernt ist, meist in der Oberfläche liegen.

Die Rk.-Geschwindigkeit der 4 Säuren ist um so größer, je höher die Vertikalkomponente des elektr. Mol. ist; ein genauer Zusammenhang kann nicht angegeben werden, da die Rk.-Geschwindigkeit nicht allein vom Dipolmoment, sondern wahrscheinlich auch von der Deformierbarkeit der Doppelbindung abhängt. — Untersucht wird noch die Autoxydation der monomolekularen Filme von α- u. β-Eläostearinsäure. Die Oxydation ist in 15 Minuten beendet. Der Flächenbedarf der Oxydationsprodd. ist bei der α-Säure der gleiche wie bei der β-Säure. Das elektr. Moment des oxydierten Mol. ergibt sich zu $8 \cdot 10^{-19}$ im hochexpandierten Zustand, also wenn die Moll. flach in der Oberfläche liegen. Wenn für die COOH-Gruppe ein Wert von $2{,}0 \cdot 10^{-19}$ u. für zwei benachbarte OH-Gruppen ein Wert von $3{,}0 \cdot 10^{-19}$ angenommen wird, dann läßt sich schließen, daß bei der Autoxydation 2 der 3 Doppelbindungen des Eläostearinsäuremol. angegriffen werden. Bei der Kompression des oxydierten Films erfolgt plötzlich eine Abnahme der Vertikalkomponente des elektr. Moments; bei diesem Punkt liegen noch 14 C-Atome flach in der Oberfläche. Die Oxydation muß also die der COOH Gruppe fernste Doppelbindung angegriffen haben. Die Autoxydation wird durch 0,12% Hydrochinon vollkommen verhindert. Der Film verhält sich dann ähnlich wie

die der ungesätt. Fettsäuren; die α-Säure zeigt ein größeres Oberflächenpotential als die β-Säure. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **140**. 253—69. 3/5. 1933.) Lorenz.

W. Manchot und **W. Pflaum**, *Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge und die Oxydation von Eisen(II)-Salzen durch Wasserstoffsuperoxyd.* Es wird die Rk. von Fe(II)-Salz u. H_2O_2 in neutraler Lsg. bei Ggw. von KJ als Acceptor in den verschiedensten Konzz. untersucht. Im Gegensatz zu der Wielandschen Auffassung finden Vff. einen ganz stöchiometr. O-Verbrauch, für jedes Fe(II) 3 Äqu. O (vgl. Hale, C. **1930**. I. 2998). Das Verschwinden des Fe(II) wird mit Dipyridyl verfolgt. Die Versuchsergebnisse wurden durch Best. des freiwerdenden J u. des unverbrauchten H_2O_2 sichergestellt. — In dem System $Fe(OH)_2$, H_2O_2 wird kein J freigemacht, nur $^1/_2$ H_2O_2 zur Bldg. von $Fe(OH)_3$ verbraucht, d. h. $Fe(OH)_2$ fungiert als sehr akt. Selbstacceptor u. kann nicht als Zwischenprod. bei der Oxydation des KJ angesehen werden. Vielmehr könnte in einer intermediären Verb., $FeSO_4 \cdot H_2O_2$, der O aktiviert sein u. unter Rückbldg. von $FeSO_4$ den Acceptor oxydieren. In dem System Fe(II)-Salz, H_2O_2, KJ in neutraler Lsg. wird durch das freiwerdende Alkali Fe(II)-Ion in das unwirksame $Fe(OH)_2$ übergeführt, wodurch die Vorgänge nach einmaligem Ablauf zum Stillstand kommen. Diese Selbststeuerung des Systems fehlt bei der Rk. zwischen Fe(II) u. H_2O_2 allein u. mit KJ in saurer Lsg., wo durch Rückbldg. von Fe(II)- aus Fe(III)-Salz unter der reduzierenden Wrkg. des HJ wesentlich mehr O verbraucht wird, u. die Übersichtlichkeit des Systems außerdem durch Nebenrkk. gestört wird. Es gelingt Vff. unter Zugrundelegung des Verbrauchs von 3 O-Äqu. für jedes Fe(II) u. Berücksichtigung aller Nebenrkk. den O-Verbrauch der Rk. in saurer Lsg. in annähernder Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen zu berechnen. (Z. anorg. allg. Chem. **211**. 1—15. 18/3. 1933. München, Techn. Hochsch.) Drishaus.

Stefan Goldschmidt und **Stefan Pauncz**, *Über die peroxydatische und katalatische Wirkung von Ferrosalzen.* II. (I. vgl. C. **1928**. I. 1491.) Die peroxydat. Wrkg. des H_2O_2 bei Ggw. von Fe(II)-Salzen wird durch die Annahme einer Kettenrk. zu erklären versucht, bei der eine reaktionsfähige, peroxydartige Zwischenverb. des Fe(II)-Salzes sich bildet, die das Substrat oxydiert u. Fe(II)-Salz zurückliefert. Mit dem Übergang in Fe(III) reißt die Kette ab. Es wird die Oxydation von A. untersucht, dessen Oxydationsprodd. — CH_3CHO u. CH_3COOH, die quantitativ bestimmt werden — gewährleisten, daß das einmal entstandene Fe(III) durch die Reaktionsprodd. nicht wieder in Fe(II) zurückverwandelt werden kann, also die Rk. nach Ablauf des Stoßes beendet ist. Das Maximum der Oxydationsleistung für A. liegt bei $p_H = 0{,}7$; es ist ferner abhängig von dem Anion des Fe-Salzes, am höchsten für Cl′ (19 Äqu. H_2O_2), flacher, aber breiter für SO_4''. Komplexe Fe-Salze sind unwirksam (vgl. Baudisch, C. **1926**. II. 1297). Vff. glauben, daß die Lage des Maximums bei $p_H = 0{,}7$ die Möglichkeit einer komplexen Fe(II)-A.-Zwischenverb. (Wieland u. Franke, C. **1930**. I. 164; Simon, C. **1931**. I. 2627) ausschließt. Eine komplexe Fe(II)-Substratverb. konnte auch durch Vergleich der Absorptionsspektren von Fe(II)-Salzen, $[Fe(Cy)_6]K_4$, mit den Mischungen von $FeSO_4$, Na-Glykolat u. Glykolsäure nicht nachgewiesen werden. — Neben dem peroxydat. Stoß geht stets ein an der O-Entw. gemessener katalat. Stoß einher, dessen Abhängigkeit vom p_H u. vom Anion des Fe-Salzes ebenfalls untersucht wird, u. zwar nimmt die katalat. Wrkg. mit steigendem p_H ab, sie ist am höchsten für Cl′. Der katalat. Stoß erwies sich stark abhängig von den Versuchsbedingungen (Manchot, C. **1928**. I. 2041). Bei Zusatz von A. innerhalb bestimmter Konzz. steigt der katalat. Umsatz. (Liebigs Ann. Chem. **502**. 1—19. 21/4. 1933. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) Drish.

Harry N. Huntzicker und **Louis Kahlenberg**, *Die Beziehung von Wasserstoff zu Nickel mit besonderer Berücksichtigung der katalytischen Wirkung des letzteren.* Aus $NiSO_4$ enthaltenden Lsgg. elektrolyt. abgeschiedenes Ni liefert stets mit H_2 bei Rotglut H_2S, der mit Pb-Papier nachgewiesen werden kann. Sehr reines Ni wird durch Elektrolyse von Ni-Acetatlsg. mit Pt-Anode u. Messingkathode erhalten; nach Ablösung noch anhaftendes Messing wird mit HNO_3 entfernt. Mit dem so hergestellten Ni wird keine Verdrängung von Cu u. Hg aus Lsgg. ihrer Salze beobachtet, sondern nur Red. von $CuCl_2$ zu CuCl, von $HgCl_2$ zu HgCl. Die von Moissan zur Erklärung der Passivität des Ni angenommene Bldg. eines Cu-Films auf dem Metall wird durch Verss. widerlegt. Zur Darst. von CuCl u. HgCl eignet sich die Red. von $CuCl_2$- u. $HgCl_2$-Lsg. durch Elektrolyse mit Ni-Kathode nicht. — Vff. bestimmen die Kathodenpotentiale von Ni in Lsgg. verschiedener Cu-, Ag- u. Ni-Salze. Beim Stehenlassen in Cu-Salzlsgg. nimmt Ni ohne sichtbare äußere Änderung allmählich edleren Charakter an (Potentialanstieg von +60 mV bis +270 mV in 20 Tagen), in Hg- u. Ag-Salzlsgg. ist

dies nicht zu beobachten. — Vff. untersuchen die Aktivierung von H_2 an Ni. In verd. H_3PO_4 kathod. an Ni entwickelter H_2 zeigt sich auch noch nach völliger Loslsg. vom Metall akt.: er führt S, As, Sb, P u. N in die H-Verbb. über u. fällt Ni aus $NiSO_4$-Lsgg. Eine gleichwertige Aktivierung ist durch Überleiten von H_2 über erhitztes Ni nicht zu erreichen. Es läßt sich zwar spektroskop. die Ggw. von aktiviertem H_2 nachweisen, die Mengen reichen aber nicht aus, um Redd. wie mit kathod. entwickeltem H_2 zu bewirken. Bei Rotglut mit H_2 behandeltes Ni (kathod. aus Ni-Acetatlsg. niedergeschlagen) ist weich u. biegsam, nach 30 Min. kathod. H_2-Entw. in H_3PO_4 wird eine so vorbehandelte Probe hart u. spröde, ähnlich wie Ta; im Gegensatz zu diesem nimmt es aber beim Erhitzen auf Rotglut in einer Gasflamme seine frühere Weichheit wieder an. Röntgenograph. läßt sich keine Änderung der Struktur durch H_2-Behandlung nachweisen. (Trans. electrochem. Soc. **63**. 19 Seiten. Mai 1933. Madison, Univ. of Wisconsin. Sep.) R. K. Müller.

Rinnosuke Yoshimura, *Untersuchungen über die Katalysatoren für die Darstellung von Wasserstoff mit Hilfe der Wassergasreaktion.* IX. *Die Reduktion des Fe_2O_3-Katalysators während der Katalyse.* (VIII. vgl. C. **1933**. I. 3045.) Die chem. Analyse des Fe_2O_3-Katalysators entspricht den Erwartungen nach der Zus. der Gasphase u. der Rk.-Temp. Es zeigt sich, daß nach Zugabe von CO Red. des Fe_2O_3 eintritt u. das so entstandene niedrigere Oxyd als Katalysator wirkt. — X. *Über die Aktivität des Fe_3O_4-Katalysators.* Ein durch Red. von Fe_2O_3 mit H_2-Wasserdampfgemisch bei 350° erhaltener Fe_3O_4-Katalysator zeigt dieselbe Änderung der Aktivität mit der Zeit wie ein Fe_2O_3-Katalysator. Die Aktivität nimmt zugleich mit dem Vol. des Katalysators bei einer Temp. zwischen 670 u. 700° ab, wie das früher (C. **1932**. I. 3263) auch am Fe_2O_3-Katalysator festgestellt wurde. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **36**. 48 B bis 50 B. Febr. 1933. Port Arthur, Ryojun Coll.) R. K. Müller.

Arthur W. Davidson und **Harriet A. Geer**, *Löslichkeit von Nitraten in wasserfreier Essigsäure.* (Vgl. C. **1928**. II. 1058.) Es wird die Löslichkeit von $Ba(NO_3)_2$ bei 30°, von $AgNO_3$ zwischen 30 u. 93°, von $NaNO_3$ zwischen 16,60 u. 103,0° u. von NH_4NO_3 zwischen 16,60 u. 167,5° in wasserfreier Essigsäure bestimmt. Als Bodenkörper treten nur die reinen Nitrate u. keine Additionsverbb. mit CH_3COOH auf. Die Löslichkeit der Nitrate bei 25° nimmt mit Ausnahme von $AgNO_3$ in derselben Reihenfolge wie in W. zu. Die Löslichkeitskurve von NH_4NO_3 zeigt einen Knick bei 125°, entsprechend der Umwandlung der tetragonalen in die kub. Modifikation. Die Lsg. folgt nicht dem Raoultschen Gesetz. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 642—49. Febr. 1933. Lawrence, Kansas, Chem. Labor. d. Univ.) Leyser.

R. Flatt und **A. Jordan**, *Beitrag zum Problem der Solvatation. Bestimmung der Radien der gelösten Ionen.* Vff. versuchen, die Löslichkeit von Alkaliperchloraten in Mischungen von W. u. Alkohol zu berechnen. Sie gehen dabei von reinem W. aus u. berücksichtigen den Ionenradius, die Ionenladung u. die DE. des Alkohol-W.-Gemisches. Die Herst. der Lsgg. der Substanz in 2 derartigen Gemischen wird als isothermer, reversibler, stufenweiser Vorgang in einem Schema dargestellt u. die Energien der verschiedenen Stufen werden bestimmt. Die dafür abgeleitete Formel zeigt, daß 1. die Löslichkeit eines Elektrolyten stark vermindert wird, wenn die DE. des Lösungsm. sinkt, 2. der Einfluß der Änderung der DE. auf die Löslichkeit bei 2—2-wertigen Elektrolyten ($CaSO_4$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) größer ist als bei 1—1-wertigen, 3. die relative Löslichkeit sich mit dem Ionenradius a verringert. Es zeigt sich qualitativ u. durch Rechnung an K-, Rb- u. Cs-Perchlorat, daß $a_{K^\cdot} < a_{Rb^\cdot} < a_{Cs^\cdot}$. $K^\cdot$, $Rb^\cdot$, $Cs^\cdot$, Cl', Br' u. ClO_4' nehmen in Lsg. dasselbe Vol. ein wie im krystallisierten Zustand. Vff. schließen daraus, daß diese Ionen nicht hydratisiert sind. Es wird die Löslichkeit von KCl, NaCl, $NaBr \cdot 2H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ u. Pikrinsäure bestimmt. Das abweichende Verh. des Na-Ions wird dadurch erklärt, daß es hydratisiert ist im Gegensatz zu den andern Alkalimetallen. (Helv. chim. Acta **16**. 37—53. 1933. Mulhouse, Ecole supérieure de Chimie.) Gaede.

F. Bourion, **E. Rouyer** und **O. Hun**, *Kryoskopische Bestimmung der Hydratation der Ionen in Lösung.* Vff. bestimmen den Hydratationsgrad der Ionen durch kryoskop. Messungen. Sie verwenden Lsgg. einer undissoziierten Substanz in W. u. in Salzlsg. Wird k' als kryoskop. Konstante in der Salzlsg. u. k als Konstante der wss. Lsg. angenommen, so errechnet sich der Hydratationsgrad x zu $[100\,(k' - k)]/k'$. Bei Anwendung von Resorcin (vgl. C. **1929**. I. 488) muß die teilweise Assoziation desselben durch die Gleichgewichtskonstante k_3 berücksichtigt werden. k' ist so zu wählen, daß k_3 für W. u. Salzlsgg. denselben Wert hat. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 1015—17. 3/4. 1933.) Gaede.

F. Bourion und **E. Rouyer**, *Kryoskopische Bestimmung der Gesamthydratation der Ionen des Kaliumchlorids.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. bestimmen die Erniedrigung des F. von 1- u. 0,5-n. KCl-Lsg. durch Resorcin. Daraus berechnen Vff., daß in 1- bzw. 0,5-n. KCl-Lsg. auf 1 KCl 8,6 bzw. 10,2 Moleküle Hydratwasser kommen. Für 1-n. KCl-Lsg. sind in der Literatur 9, 9,4 u. 8,6 Moleküle Hydratwasser pro KCl angegeben, welche Werte auf anderem Wege berechnet sind. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 1111—13. 10/4. 1933.) L. Engel.

T. N. Richardson und **Kenneth C. Bailey**, *Übersättigung von Flüssigkeiten mit Gasen.* Gase unterliegen in Fll. einer weitgehenden Übersättigung, die erst bei heftiger Bewegung, z. B. sehr starkem Rühren vollständig aufgehoben wird. Die Anwesenheit von Gasblasen, entsprechend der Einw. eines Impfkrystalls in übersätt. Lsgg. fester Stoffe, hebt die Übersättigung nicht auf. Daß dies kinet. Messungen, bei denen Geschwindigkeiten durch Best. entwickelter Gasmengen ermittelt werden, stark fälschen kann, zeigen Vff. am Beispiel der Oxydation von Hydrazin mit Kaliumferricyanid Nur durchschnittlich $^1/_4$ des gesamten freigewordenen N_2 gelangt bei Nichtrühren aus der Fl. als Gas. Rührt man die übersätt. Fl. nach einiger Zeit stark, dann entwickelt sich N_2 stürmisch, u. die gesamte Gasmenge ist gleich der kontinuierlich entwickelten bei Rühren der Fl. Das Rühren hebt nur die Übersättigung auf, verändert aber nicht die eigentliche Rk.-Geschwindigkeit des chem. Vorganges. Die Übersättigung kann eine Gasmenge bis zur 7—8-fachen der n. Löslichkeit umfassen. (Nature, London **131**. 762. 27/5. 1933.) E. Hoffmann.

Susumu Miyamoto und **Eiyo Utunomiya**, *Die Geschwindigkeit der Lösung von Sauerstoff in alkoholischen Lösungen von wasserfreiem Stannochlorid.* (Vgl. C. **1933**. I. 3158.) Die Theorie des Vfs. über die Auflösung von Gasen in Fll. (vgl. C. **1933**. I. 1567) gilt auch, wenn die Fl. eine mit dem Gas reagierende Verb. enthält. In diesem Falle soll die Konstante u_0 (vgl. l. c.) eine Funktion der Konz. des reagierenden Stoffes sein. Vff. bestimmen die Beziehung zwischen u_0 u. der Konz. an der Lsg. von O_2 in alkoh. $SnCl_2$-Lsgg. in der App. von Ledig u. Weaver (C. **1924**. I. 2720). — Die Unters. ergibt, daß die Geschwindigkeit nicht genau zur Zeit $t = 0$ maximal ist; die Verzögerung erklärt sich aus Effekten der Viscosität, Oberflächenspannung u. Trägheit. Der Maximalwert der Lösungsgeschwindigkeit kann als der Wert der Anfangsgeschwindigkeit angesehen werden. Bei geringen $SnCl_2$-Konzz. ist die Anfangsgeschwindigkeit der Auflösung von O_2 kaum von der Konz. abhängig; erst von Konzz. an $SnCl_2$ oberhalb 0,1-n. nimmt die Anfangsgeschwindigkeit der Auflösung mit wachsender $SnCl_2$-Konz. ab. Dieses Ergebnis ist nach der Diffusionsschichttheorie nicht zu verstehen. Die nach der Theorie der Vff. berechneten Werte von u_0 steigen mit steigender $SnCl_2$-Konz., was in Übereinstimmung mit dem Experiment eine Abnahme der Auflösungsgeschwindigkeit bedeutet. (J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A. **3**. 193—208. März 1933. Hiroshima, Univ. Lab. of Physical Chem. [Orig.: englisch.) Lorenz.

C. R. Harte jr., **E. M. Baker** und **H. H. Purcell**, *Absorption von Kohlensäure in Natriumcarbonat-Bicarbonatlösungen.* I. *Gleichgewicht im System Kohlensäure-Natriumcarbonat-Natriumbicarbonat-Wasser.* Vff. suchen die von Mc Coy u. Smith (Amer. Chem. J. **29** [1903]. 437) angegebene Formel zur Berechnung des Gleichgewichtes zwischen CO_2 u. wss. Lsg. von $Na_2CO_3 + NaHCO_3$ zu verallgemeinern u. untersuchen die Verhältnisse bei der CO_2-Absorption bei Tempp. oberhalb 25° u. in Lsgg., die an $Na^{\cdot}$ mehr als 1-n. sind. Es wird folgende für Tempp. zwischen 20 u. 70° u. $Na^{\cdot}$-Konzz. von 0,5—2,0-n. verwendbare empir. Formel gefunden:

$$X^2C^{1,29}/[SP(1—X)(185—t)] = 10.$$

Darin ist X der als $NaHCO_3$ vorliegende Bruchteil des Gesamt-$Na^{\cdot}$ (dieses = C in Normalität ausgedrückt), S die Löslichkeit von CO_2 in W. (g-Mole/l bei 1 at Partialdruck), P der Partialdruck der CO_2 in at, t die Temp. in °C. Die Funktion M nach Mc Coy u. Smith ergibt sich zu $M = 20\ (185—t)\ C^{-0,29}$. (Ind. Engng. Chem. **25**. 528—31. Mai 1933. Ann Arbor, Mich., Univ.) R. K. Müller.

F. W. Adams, *Absorption von Schwefeldioxyd in Wasser.* Unters. des Einflusses der W.-Geschwindigkeit, Gasgeschwindigkeit u. Temp. auf den Mechanismus der Absorption in einem mit Spiralfüllkörpern beschickten Waschturm. Rechner. Prüfung der Ergebnisse. (Ind. Engng. Chem. **25**. 424—28. April 1933. Cambridge, Mass.) Schuster.

J. W. Mc Cormack and **M. W. Davis**, Chemistry laboratory notebook. New York: Globe B'k 1933. (80 S.) 8°. pap., 40 c.

William F. Ehret, Laboratory studies in general chemistry. New York: Century 1933. (320 S.) 8°. pap., $ 1.50.

Worth Huff Rodebush and Esther Kittredge Rodebush, An introductory course in physical chemistry. London: Chapman & Hall 1933. 8°. 21 s. net.

G. Urbain, La coordination des atomes dans la molécule et la symbolique chimique. 2 vol. London: Hermann et Cie. 1933. Br., chaque vol.: 12 fr.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

S. Schubin, *Über Diracs neue Theorie des elektromagnetischen Feldes.* (Vgl. C. **1932**. II. 658.) (Physik. Z. Sowjetunion **3**. 338—50. 1933. Swerdlowsk, Physikal.-Techn. Inst.) Skaliks.

G. Lemaitre, *Die Unbestimmtheit des elektromagnetischen Feldes eines Teilchens.* (Physic. Rev. [2] **43**. 148. 15/1. 1933. Mass. Inst. of Techn.) Skaliks.

K. Bechert, *Bemerkung zum Wentzelschen Näherungsverfahren in der relativistischen Dynamik des Elektrons.* (Vgl. Pauli, C. **1932**. II. 1880.) (Helv. physica Acta **6**. 82 bis 88. 1933. München, Inst. f. theoret. Physik.) Leszynski.

G. Breit, *Quantentheorie der Dispersion.* Fortsetzung der C. **1932**. II. 3200 referierten Arbeit. (Rev. mod. Physics **5**. 91—140. April 1933. New York, Univ. u. Carnegie-Inst. of Washington.) Skaliks.

Sisirendu Gupta, *Beitrag zur Operatorentheorie der Diracschen Wellengleichung.* (Z. Physik **82**. 408—14. 8/5. 1933. Kalkutta, Univ. College of Science.) Skaliks.

Gregor Wentzel, *Kristalloptik und Wellenmechanik.* Vf. untersucht zunächst die freien Schwingungen eines aus harmon., elektromagnet. gekoppelten Oscillatoren aufgebauten Raumgitters (Ewald-Bornsches Modell) auf Grund der Quantenmechanik; die quantentheoret. Lsg. entspricht quantitativ der klass. Dann wird ein aus annähernd abgeschlossenen Einzelsystemen (Ionen) zusammengesetzter Krystall betrachtet; die Ladungswolken verschiedener Ionen sollen nicht merklich übereinandergreifen u. die lineare Ausdehnung der Ionen soll klein gegen ihre Abstände sein. Die ebenen Wellen, die sich in diesem Modell ausbilden, sind die gleichen wie die im Ewald-Bornschen Modell. Wenn der Krystall merklich von diesem Idealbild abweicht, dann scheint die Optik dieses Krystalls auf einfache Weise nicht mehr in allen Feinheiten wiedergegeben werden zu können. (Helv. physica Acta **6**. 89—109. 1933. Zürich, Univ., Physikal. Inst.) Lorenz.

Erich Regener, *Die Absorptionskurve der Ultrastrahlung und ihre Deutung.* (Vgl. C. **1933**. I. 3412.) Das Problem der Entstehung der Ultrastrahlung erfährt eine Komplikation durch deren komplexe Natur. Die experimentellen Schwierigkeiten, die einer Zerlegung der Ultrastrahlung in ihre Komponenten entgegenstehen, sind sehr beträchtlich. Von den 5 Komponenten, die mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, sind in der Nähe des Erdbodens 3 in ihrer Intensität nicht sehr verschieden, während andererseits der Absorptionskoeff. der einzelnen Komponenten in weiten Grenzen variiert. Es werden zunächst die Absorptionsmessungen im Bodensee u. in der Stratosphäre, dann die Analyse der erhaltenen Absorptionskurve u. ihre Deutung behandelt. Die Intensitätsmessung der Ultrastrahlung erfolgte hauptsächlich mit der Ionisationskammer. Im Bodensee wurden auch einige Registrierungen mit dem Geiger-Müller-Zählrohr ausgeführt. Die in der Ionisationskammer gemessene Ionenzahl kann zur Berechnung der Energie der Ultrastrahlung nur dienen, wenn ihre mit der Ionisationskammer gemessene Intensitätskurve bis zu ihrer vollständigen Absorption vorliegt. Zur Erreichung möglichster Einfachheit der Meßapparatur wurde bei den Registrierelektrometern auf Kompensionsmethoden verzichtet u. die alte Methode der Beobachtung des Spannungsabfalls eines mit der Ionisationskammer verbundenen Einfadenelektrometers benutzt. Die Messungen im Bodensee erfolgten mit einer eisernen Ionisationsbombe von 11 mm Wandstärke u. 33,5 l Inhalt, die mit CO_2 von 29,4 at Druck bei 14,2° gefüllt war. Die Messungen erstreckten sich von der Oberfläche des Sees (395 m über dem Meere) bis zu 230,8 m Wassertiefe. Die Zahl der durch die Ultrastrahlung gebildeten Ionenpaare lag zwischen 41,7 bis 0,050 pro ccm pro Sek. Eine Beeinflussung durch die Radioaktivität des Bodenseewassers konnte nicht festgestellt werden. Durch spätere genauere Messungen der Radioaktivität des Bodenseewassers wurde gezeigt, daß sie 1 bis $2 \cdot 10^{-13}$ g Ra-Geh. pro g W. betrug. Die Absorptionsmessungen im W. wurden durch Beobachtungen mit Zählrohren ergänzt. Die Zählrohre hatten etwa 5 cm Durchmesser u. 25 cm Länge. Eine vollkommene Übereinstimmung zwischen den Messungen mit dem Zählrohr u. denen mit der Ionisationskammer ist nicht zu erwarten, da das Zählrohr wegen seiner horizontalen Lage

auf die vertikalen Strahlen stärker anspricht als auf die schräg einfallenden. Bei der Registrierung der Ultrastrahlung in der hohen Atmosphäre wurde mit einem möglichst leicht gebauten, gegen Temperaturveränderungen möglichst unempfindlichen Registrierapparat gearbeitet. Die unbemannten Registrierballone aus Gummi von einigen Metern Durchmesser waren mit H_2 gefüllt u. konnten Höhen über 30 km erreichen. Das Elektrometer befand sich innerhalb der Ionisationsdruckkammer aus 0,5 mm Messingblech von 2,1 l Inhalt, die mit Luft von einigen Atmosphären Druck gefüllt war. Die Restionisation, durch Versenken im Bodensee bestimmt, war bei allen Ballonelektrometern sehr klein u. bei den Messungen in der Stratosphäre zu vernachlässigen. Die Eichung der Instrumente wurde bis zu —60° durchgeführt, um den Einflüssen der tiefen Tempp. der Stratosphäre entgegenzuwirken. Der Elektrometerfaden wird in bestimmten Zeitabständen automat. photographiert. Eine Registrierplatte bei einem gut gelungenen Aufstieg wird vom Vf. wiedergegeben. Beim Aufstieg selbst wurden immer zwei Ballone verwendet, von denen einer in großer Höhe platzt. Die Meßapparatur ging dann mit dem zweiten Ballon nieder. Nach genauer Best. des Druckfaktors der Ionisation schließt sich die Ionisationskurve des Vf. sehr gut den von Kolhörster, Piccard u. Cosyns gefundenen Werten an. Aus der Intensitätskurve der Ultrastrahlung in der Stratosphäre kann geschlossen werden, daß das Ansteigen der Strahlungsintensität oberhalb 12 km Höhe allmählich langsamer wird, u. daß oberhalb von 16 km die Strahlung sich ziemlich rasch einem maximalen Grenzwert nähert. Ein solcher Verlauf der Ultrastrahlung ermöglicht eine zwanglose Extrapolation auf ihre Intensität beim Drucke 0, d. h. vor ihrem Eintritt in die Erdatmosphäre. Diese Extrapolation liefert für die Grenze der Atmosphäre den Wert von etwa 333 Ionenpaaren pro ccm u. pro Sek. Das Ausbleiben eines erneuten Anstieges der Intensität nach dem Umbiegen der Intensitätskurve in den nahezu horizontalen Ast kann als ein Nachweis dafür betrachtet werden, daß gewöhnliche γ-Strahlen in einer Intensität, die gegenüber der Ultrastrahlungsintensität merklich ist, im Weltenraum nicht vorhanden sind. Aus der Ultrastrahlungsabsorptionskurve wird der gesamte Energiefluß der Ultrastrahlung zu $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ erg. cm^{-2} Sek.$^{-1}$ bestimmt. Die Strahlungsdichte ist äquivalent dem Energiestrom von mehreren 100 α-Teilchen, die pro qcm pro Sek. einfallen. Der Intensitätsverlauf der Ultrastrahlung läßt sich unter der Voraussetzung, daß die Strahlung im wesentlichen eine Wellenstrahlung ist, durch eine Reihe von diskreten Wellenlängen darstellen. Aus der Analyse der Absorptionskurven im W. wird für die durchdringendste Komponente ohne Berücksichtigung der Streustrahlung u. der allseitigen Inzidenz der Massenabsorptionskoeff. $0{,}188 \cdot 10^{-3}$ g^{-1} cm^2 erhalten, während die Berücksichtigung der Allseitigkeit u. der Streustrahlung den Absorptionskoeff. $0{,}205 \cdot 10^{-3}$ ergibt. Die Analyse der Absorptionskurve in der Atmosphäre ergibt, daß sich die mit Sekundärstrahlen errechnete Kurve der beobachteten Kurve besser anschließt als die ohne Sekundärstrahlen berechnete. Die Hauptintensität bildet die Komponente, deren Maximum in der durch Multiplikation mit der Luftdichte deformierten Beobachtungskurve bei 13 km liegt, die einem Absorptionskoeff. von $8{,}5 \cdot 10^{-3}$ entspricht. Der kleine in der Kurve auftretende Buckel entspricht einer schwachen Komponente mit dem in Luft gemessenen Massenabsorptionskoeff. von $2{,}0 \cdot 10^{-3}$. Das Auftreten von 5 Buckeln in der deformierten Intensitätskurve gilt als sicherer Beweis für das Auftreten von 5 Komponenten verschiedener Durchdringungsfähigkeit in der Ultrastrahlung. Die Energiewerte der einzelnen Komponenten liegen bei 4,7; 9,9; 10,6 u. 344 10^{-5} Erg. cm^{-2} Sek.$^{-1}$. Anschließend wird eine Deutung der Ultrastrahlung gegeben. Innerhalb der Beobachtungsfehler besitzt eine Komponente eine Wellenlänge, die der Zerstrahlung des He entspricht, während eine andere Komponente die Wellenlänge des Protons ergibt. Zusammenfassend fällt das Gesamtbild der Ultrastrahlung wie folgt aus: In der Ultrastrahlung werden etwa 5 verschieden harte Komponenten gefunden, deren diskrete Absorptionskoeff. im Intervall 1—40 liegen. Die beiden harten Komponenten können mit ziemlicher Sicherheit als Wellenstrahlung gedeutet werden. Die Hauptintensität des weichen Anteils kann mit Einschränkungen wellenmäßig gedeutet werden u. entspricht dann wahrscheinlich dem Massendefekt, d. h. der Bldg. des He. Wenn der Zerstrahlungsvorgang reell ist, dann ist es wahrscheinlich, daß dieser von korpuskularen Rückstoßstrahlen begleitet ist. Die von verschiedenen Autoren gefundene Abhängigkeit der Ultrastrahlung von der geograph. bzw. magnet. Breite wird von Vff. nicht als einen Gegenbeweis gegen die wellenmäßig gedeuteten Komponenten angesehen. (Physik. Z. **34**. 306—23. 15/4. 1933. Stuttgart, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) G. Schmidt.

W. F. G. Swann, *Ein Mechanismus zur Erlangung von Höhenstrahlungsenergien durch Elektronen.* Ausführlichere Wiedergabe der C. **1933**. I. 3412 referierten Arbeit. (J. Franklin Inst. **215**. 273—79. März 1933. Pennsylvania, Franklin Institut.) G. Schmidt.

Hans Schenck, *Die Analyse der Sekundärstrahlung von Al, Ni, Ag und Au auf der Ein- und Austrittsseite der Röntgenstrahlen.* Es wird die *Elektronenemission* der Elemente Al, Ni, Ag u. Au in Abhängigkeit von der Härte der Röntgenstrahlung u. von der Dicke der bestrahlten Elemente auf der Ein- u. Austrittsseite derselben nach der Ionisationsmethode untersucht. Als Erregerstrahlungen dienten die von Vette (C. **1930**. II. 2488) benutzten, sehr stark mit Cu u. Al gefilterten Strahlungen einer zwischen 20 u. 180 kV betriebenen Röntgenröhre mit W-Antikathode. — Als Grundlage für die Absorptionsanalyse der divergent aus der Metalloberfläche austretenden charakterist. Strahlung mit Hilfe von Cellophan wird eine mathemat. Formulierung der Schwächungsgesetze gegeben. — Mit Hilfe der Absorptionsanalyse in Cellophan wird ermittelt, welcher Beitrag zur Gesamtemission entfällt auf a) charakterist. Sekundärstrahlung, b) nur durch die Primärstrahlung befreite Elektronenemission, c) Elektronen III. Art, die von der im Metall selbst ausgel. u. reabsorbierten charakterist. Strahlung in Freiheit gesetzt werden. Der Beitrag der letzteren wächst mit der Strahlerdicke; bei großen Dicken kann er denjenigen der durch die Primärstrahlen allein ausgelösten übertreffen. Die Tiefenverteilung u. die Grenzdicken der Elektronen für die bestrahlten Metalle u. die Grenzdicken für Cellophan werden bestimmt; dabei wird das Massenproportionalitätsgesetz von Lenard bestätigt. Die Emission sek. Streustrahlung wird nirgends beobachtet, sie ist verschwindend klein zu anderen Effekten. — Die Asymmetrie der durch Primärstrahlung ausgelösten Elektronen erweist sich in Ab-Abhängigkeit von der Härte der Röntgenstrahlen für Au als nahezu konstant. Indessen zeigt sich mit abnehmender Atomnummer des bestrahlten Elementes ein immer deutlicher werdendes, sicher reelles Maximum, für das eine Erklärung noch aussteht. Mit sinkender Atomnummer wächst die Asymmetrie. (Ann. Physik [5] **17**. 146—68. 24/5. 1933. Göttingen, Chirurg. Univ.-Klinik, Lab. f. medizin. Physik.) Skaliks.

S. Ramachandra Rao, *Totale Ausbeuten der Anregung weicher Röntgenstrahlen und der sekundären Elektronenemission von Metalloberflächen.* (Vgl. C. **1933**. I. 2654.) Von Farnsworth (C. **1928**. I. 2346) ist die Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärelektronen bestimmt worden. Es läßt sich leicht zeigen, daß die Ausbeute der Sekundäremission durch den Ausdruck $f_1 V_1/V$ gegeben ist, in dem f_1 der Bruchteil der Sekundärelektronen mit der Geschwindigkeit V_1 ist, u. V die Primärspannung bedeutet. Solche aus den Kurven von Farnsworth für Cu, Fe, Ni u. Ag berechneten Ausbeuten zeigen allgemein einen anfänglichen Anstieg bis etwa 10 V, u. dann einen allmählichen Abfall. Dieser Abfall bei höheren Potentialen ist ausgesprochen ähnlich dem von Richardson u. Robertson (C. **1927**. II. 1124) beobachteten Abfall der Ausbeute weicher Röntgenstrahlen. Entsprechende Experimente des Vf. an polykrystallinem Ni u. an (100)-Flächen von Ni ergaben gleiche Ausbeuten in beiden Fällen, obwohl das Verhältnis des Sekundärstromes zum Primärstrom bei jedem Potential verschieden war. Die Bedeutung dieser Feststellung wird im Zusammenhang mit einigen anderen Arbeiten besprochen. (Current Sci. **1**. 275. März 1933. Annamalaingar, Annamalai Univ.) Skaliks.

L. v. Hamos und **W. Stscherbina**, *Über die Röntgenabsorptionskante von Ti in Ti-Verbindungen und über die Konstitution des Ilmenits.* Die *K*-Absorptionskante des Ti ist bisher nur an metall. Ti u. an TiO_2 bestimmt worden, es wurden daher in der vorliegenden Arbeit andere Verbb. untersucht. Bremsstrahlung einer Ionenröhre, Spektrograph mit gekrümmtem Steinsalzkrystall (vgl. C. **1932**. II. 3519); Krümmungsradius des NaCl 34 mm. Der App. ist sehr lichtstark; zur Erzeugung genügend intensiver Spektren mit der Dispersion 14,7 XE/mm waren (ohne Vakuum) 5—20 Min. ausreichend, während ein Vakuumspektrograph mit ebenem Krystall für die gleichen Aufnahmen mehrere Stdn. erfordert. Absorbierende Substanz als feingepulverte Schicht zwischen zwei Cellophanfolien. — Ergebnisse. TiO_2 (chem. rein): 2482,6 u. 2489,2 XE, in guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben. — Ti_2O_3 (nach Lunde dargestellt): 2484,9 u. 2491,2 XE. Wegen der niedrigeren Valenz sind die Kanten nach längeren Wellen verschoben. — $MgTiO_3$ (künstlich, chem. rein): 2482,6 u. 2489,2 XE. Diese Messung zeigt, daß für die Lage der Kanten überwiegend die Valenz, nicht hingegen der Gittertypus maßgebend ist. — *Ilmenit* $FeTiO_3$: 2482,6 u. 2489,2 XE, entsprechend vierwertigem Ti. Das Ergebnis entscheidet eindeutig zu-

gunsten der Formel $Fe^{2+}Ti^{4+}O_3$. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1933**. 232—34.) Skaliks.

J. A. Prins, *Die Struktur einiger ultraweichen Röntgenlinien.* Frühere Messungen (vgl. C. **1932**. II. 3671) werden mit einem feineren Gitter nachgeprüft. Die Struktur der *AgM*- u. *WN*-Linien wird angegeben. Auf der kurzwelligen Seite von *C* K_α werden 2 bisher nicht beschriebene Satelliten α' u. α'' gefunden. Die Struktur von *C* K_α ist von den experimentellen Bedingungen abhängig, was genauer untersucht wird. (Z. Physik **81**. 507—15. 30/3. 1933. Groningen, Natuurkundig Lab. d. Rijks-Univ.) Skal.

Tryggve Johansson, *Über ein neuartiges, genau fokussierendes Röntgenspektrometer.* I. Mitt. Es wird näheres über die C. **1932**. II. 3671 referierte Methode u. einige mit einem inzwischen fertiggestellten Vakuumspektrometer (mit Quarzkrystall) gemachte Erfahrungen mitgeteilt. (Z. Physik **82**. 507—28. 15/5. 1933. Upsala, Physikal. Inst. d. Univ.) Skaliks.

Y. Cauchois, *Spektrographie der Röntgenstrahlen durch Transmission eines nicht kanalisierten Strahlenbündels durch einen gebogenen Krystall.* Es wird ein Spektrograph beschrieben, der nach dem C. **1932**. II. 3670 referierten Prinzip arbeitet. Technik u. Genauigkeit der Methode werden eingehend geschildert. Verschiedene Spektrogramme sind wiedergegeben. (J. Physique Radium [7] **4**. 61—72. Febr. 1933. Paris, Lab. f. physikal. Chemie.) Skaliks.

Jean Reboul, *Über die wahrscheinliche Emission einer wenig durchdringenden Strahlung von gewissen Metallen.* Vf. hat die Verss. von Colson (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **123** [1896]. 49) wiederholt, der die Fernwrkg. gewisser Metalle, besonders Zn, auf die photograph. Platte beobachtete. Colson schrieb diese Wrkg. der Emission reduzierender Dämpfe von frischen Zn-Oberflächen zu. Die vom Vf. angestellten Verss. sprechen gegen diese Hypothese, lassen dagegen die Emission einer vorläufig unbekannten Strahlung vermuten. Diese Strahlung vermag andere Atome, z. B. C, anzuregen: Eine mit chines. Tusche auf die Zn-Platte aufgebrachte Zeichnung wirkt intensiver auf die photograph. Platte als das Zn selbst. Die Strahlung ist auch nach Durchgang durch Papier u. a. Hindernisse (geschwächt) zu beobachten; Schattenbilder von Metallgegenständen ließen sich herstellen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 1596—98. 22/5. 1933.) Skaliks.

William W. Watson, *Zeemaneffekt der gestörten Terme in den CO-Angströmbanden.* Ausführliche Arbeit zu C. **1933**. I. 2648. Der Zeeman-Effekt in den 0,0- u. 0,1-Banden des Ångstrom-Systems des CO wurde in der 2. Ordnung eines 6,5-Gitters (Dispersion 2,42 Å/mm) bei Feldern von 10 000—26 700 Gauss untersucht. Als Lichtquelle diente eine Entladung zwischen Cu-Elektroden (15 000 V) in einer Back-Kammer. Alle Bandenlinien in der Nähe der von Rosenthal u. Jenkins (C. **1930**. I. 1587) untersuchten Störung in der 0,0-Bande zeigen einen starken u. unregulären Zeeman-Effekt, während die ungestörten Linien keinen merklichen Zeeman-Effekt zeigen. Die am stärksten gestörten Linien sind auch am stärksten magnet. beeinflußbar. Die Zeeman-Aufspaltungen der gestörten Linien werden ausführlich diskutiert unter der Annahme, daß es ein $^3\Pi$-Term ist, der die Störung des $^1\Pi$-Terms verursacht. (Physic. Rev. [2] **42**. 509—17. 1932. Yale Univ., Sloane Phys. Lab.) Boris Rosen.

Giorgio Piccardi, *Über die Bandenspektren der Monoxyde ScO, YO und LaO.* Die Emissionsspektren der in einem bestimmten Temp.-Bereich auftretenden Verbb. ScO, YO u. LaO wurden untersucht. Die Schwingungsbanden wurden analysiert. Zur Unters. der Feinstruktur war die Auflösung nicht ausreichend. (Gazz. chim. ital. **63**. 127—38. Febr. 1933. Chem. Inst. d. Univ.) Schnurmann.

Wilhelm Klemm, *Zur Deutung der ultravioletten Absorptionsbanden der Alkalihalogenide.* Die C. **1933**. I. 1899 referierte Berechnung von Born war nur in 1. Näherung durchgeführt, indem für die elektrostat. Energie nur die Wrkgg. von Ladungen auf Ladungen berücksichtigt wurden. In der vorliegenden Arbeit wird die Rechnung eine Näherung weiter geführt, indem auch die Wrkgg. der Ladungen auf die infolge der Polarisierbarkeit der Ionen bzw. Atome induzierten Dipole in Rechnung gesetzt werden. Die Ergebnisse sind mit der Annahme verträglich, daß der Absorptionsakt im Innern des Gitters stattfindet. — Anhang: **E. Fues**, *Bemerkung zur Abschätzung der Polarisierbarkeiten der neutralen Alkaliatome.* (Z. Physik **82**. 529—37. 15/5. 1933. Hannover.) Skal.

C. H. Johnson und **A. Mead**, *Linienabsorption bei Chrom-Koordinationsverbindungen.* In wss. Lsg. von Cr-Komplexverbb. wurde in der Nähe der bekannten Absorptionsbanden der Moll. eine sehr enge „charakterist." Bande gefunden. Ersetzt man im Cr-Komplex $[Cr(C_2H_4(NH_2)_2)_3]^{+++}$ schrittweise das neutrale Diamin durch $C_2O_4^{--}$,

dann rückt die charakterist. Bande von 6705 über 6845 Å; 6915—6970 Å für $[Cr(C_2O_4)_3]^{---}$. In $[Cr(OH_2)_6]^{+++}$ liegt sie bei 6695 Å, in $[Cr(H_2O)_4SO_4]^+$ bei 6820 Å stark verbreitert. Auch Verbb. mit Cl^- im Komplex zeigen diese Bande. Ihre Entstehung wird auf einen reinen Elektronenübergang im Molekül mit kovalenten Bindungen zurückgeführt. Auch im koordinativ gebundenen Cr^{+++} sind noch drei unabgesätt. Elektronen vorhanden; durch die Anregung eines Elektrons können zwei Elektronen in ihren Spins abgesätt. werden. In Co-Verbb. wurden niemals derartige enge Absorptionsbanden gefunden. (Nature, London **131**. 399. 18/3. 1933. Bristol, Univ., Dep. of Chem.) Guggenheimer.

J. H. Van Vleck, *Über die Theorie der Struktur von CH_3 und der verwandten Moleküle.* I. Teil. Ausführliche Arbeit zu C. **1933**. I. 2906. Die Theorien der Valenz in mehratomigen Molekülen von Mulliken u. Hund einerseits u. von Slater u. Pauling andererseits werden krit. gegenübergestellt, mit besonderer Berücksichtigung des CH_4-Problems. Es wird in einer eingehenden Diskussion des Problems gezeigt, daß eine Vermischung der *s*- u. *p*-Wellenfunktionen im Mullikenschen Modell des CH_4 (C. **1933**. I. 2905) nicht vorkommt. Es wird dabei gezeigt, daß bei Berücksichtigung des Pauli-Prinzips eine Anhäufung von mehr als 2 Elektronen bei einem H-Atom oder von mehr als 8 Elektronen bei dem C-Atom nicht vorkommt. Ähnlich kann gezeigt werden, daß auch im Hundschen Modell für H_2O nicht mehr als 2 Elektronen sich beim H-Atom befinden können. Es wird auf einige charakterist. Eigg. beider Behandlungsmethoden hingewiesen. (J. chem. Physics **1**. 177—82. März 1933. Univ. of Wisconsin.) Boris Ros.

J. Lecomte, *Ultrarote Absorptionsspektren der Halogenderivate des Methans.* Die Absorptionsmaxima mehrerer Halogenderivv. des Methans wurden mit einem selbstregistrierenden Spektrometer ausgemessen. Die Resultate sind in Tabellen eingetragen. Die Übereinstimmung mit den Resultaten der Raman-Unterss. sind meistens befriedigend. Mehrere Maxima, die im Raman-Effekt fehlen, können durch Annahme von Kombinationsfrequenzen gedeutet werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 1011—13. 3/4. 1933.) Boris Rosen.

Paul C. Cross und **Farrington Daniels**, *Die ultraroten Absorptionsspektren der Äthylhalogenide vom chemischen Standpunkt.* Die Absorptionsspektren des Äthylbromids, Äthylchlorids u. Äthyljodids wurden zwischen 1,5 u. 15 μ mit einem Steinsalzprismenspektrometer untersucht. Die Genauigkeit bei der Ausmessung der Bandenmaxima betrug $\pm 0{,}02\ \mu$. Die in der Fl. bei verschiedenen Schichtdicken u. im Dampf bei verschiedenen Drucken aufgenommenen Absorptionskurven werden reproduziert. Jedes Äthylhalogenid hat im untersuchten Gebiet 6 starke Absorptionsbanden. Diese werden den Grundfrequenzen zugeordnet. Mit 2 weiteren, aus den Raman-Spektren bekannten Frequenzen sind es im ganzen 8 Grundfrequenzen. Sie liegen bei 2940, 1455, 1400, 1285, 975, 790, 660, 335 in Äthylchlorid, bei 2935, 1450, 1385, 1250, 965, 770, 560, 290 in Äthylbromid, bei 2930, 1445, 1380, 1205, 955, 740, 500, 260 cm^{-1} in Äthyljodid. Zahlreiche andere schwächere Banden können als Oberschwingungen oder als Kombinationsschwingungen gedeutet werden. Es wurde versucht, jeder der Grundfrequenzen bestimmte Schwingungen im Molekül zuzuordnen, wobei die Größe der Verschiebung bei Substitution der verschiedenen Halogenatome u. die Absorptionsdaten anderer verwandter Moleküle für die Zuordnung maßgebend waren. Einige Folgerungen für das chem. u. photochem. Verh. der Moleküle werden diskutiert. (J. chem. Physics **1**. 48—55. Jan. 1933. Univ. of Wisconsin.) Boris Rosen.

Z. Ollano, *Spektroskopische Untersuchung des Hydroxoniumions.* Der Ramaneffekt konz. u. verd. Lsgg. von $HClO_4$ u. der zugehörigen Na-, NH_4- u. K-Salze wurde untersucht. Gefunden wurde, daß im allgemeinen die Frequenzen 1118, 936, 627, 461 cm^{-1} auftreten, die der ClO_4^--Gruppe zuzuordnen sind. In 60%ig. $HClO_4$-Lsg. erscheint außerdem eine breite u. intensive Bande bei 3550 cm^{-1}. Bei Verd. der Säure verschiebt sich diese Bande gegen größere Frequenzen (in 30%ig. Säure nach 3580 cm^{-1}). In 10,8-n. $NaClO_4$ erhält man die Bande 3590 cm^{-1}, die sich beim Verdünnen der Lsg. nicht beträchtlich verschiebt, sondern mit den Banden des Lösungsm. verschmilzt. (3600, 3449, 3173 cm^{-1}). Die Bande bei 3550 cm^{-1} des $HClO_4$ wird dem H_3O^+ zugeschrieben. Dabei ist angenommen, daß die Struktur u. das Verh. dieses Ions ähnlich der des NH_3 sind, dessen charakterist. Ramanfrequenz bei etwa 3300 cm^{-1} liegt. Die dem H_3O^+ entsprechende Frequenz muß kleiner als die des H_2O (3600 cm^{-1}) sein, weil das zusätzliche Proton die Bindung des O an die anderen beiden H lockert. Die Verschiebung gegen größere Frequenzen geschieht, wenn sich durch die Verd. Polyhydroxoniumionen $H(H_2O)_x^+$ bilden. Das Proton entfernt sich von dem H_2O, u. die

Bindung der H kehrt zu den n. Bedingungen zurück. Die Bande 3590 cm^{-1} bei den Salzlsgg., die zwischen 3600 cm^{-1} des H_2O u. 3550 cm^{-1} des H_3O^+ liegt, ist ein Zeichen für die Anwesenheit von Polyhydroxoniumionen. (Rend. Seminar. Fac. Sci. R. Univ. Cagliari **2**. 6—8. 1932.) Schnurmann.

A. S. Ganesan und **V. N. Thatte**, *Der Ramaneffekt in organischen Nitraten.* Die Ramanspektren von *Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-* u. *Isoamylnitrat*, sowie der Lsgg. von CH_3NO_2 in CH_3OH u. Isoamylnitrat in Isoamylalkohol werden aufgenommen. Neben den bekannten, für die C—H-Bindung charakterist. Linien u. einer Frequenz bei ca. 1070 cm^{-1}, die der CO-Bindung in den Alkoholen entsprechen soll, werden folgende zur NO_3-Gruppe gehörigen Frequenzen gefunden: ca. 585, 869, 1290 u. 1634 cm^{-1}. 585 schwankt ziemlich stark in den einzelnen Körpern, die beiden höchsten Frequenzen sind sehr stabil, fehlen jedoch in den Propylnitraten. Für diesen Ausfall kann keine Erklärung gegeben werden. Den großen Unterschied gegen die Linien der anorgan. Nitrate erklären die Vff. durch den Einfluß des CH auf die NO_3-Gruppe. In den alkoh. Lsgg. erscheinen nur sehr wenige Linien mit größerer Intensität. Eine starke Frequenz bei 1040 cm^{-1} soll der anorgan. Nitratgruppe entsprechen. Nach Meinung der Vff. liegt die NO_3-Gruppe in diesen Lsgg. möglicherweise als freies Ion vor. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **14**. 1070—80. Dez. 1932. Nagpur.) Dadieu.

Marcel Godchot, **Etienne Canals** und **Germaine Cauquil**, *Über die Ramanspektren einiger ungesättigter Ringkohlenwasserstoffe.* Es werden die Ramanspektren folgender KW-stoffe aufgenommen: *Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloheptен* u. *Cyclooctен*. Sie zeigen bemerkenswerte Ähnlichkeiten untereinander u. — abgesehen vom Auftreten der C=C-Frequenz — auch mit den entsprechenden gesätt. KW-stoffen. Die für die CH_2-Gruppe charakterist. Linie bei 1440 cm^{-1} ist in allen untersuchten Körpern vorhanden. Auch die Liniengruppe bei ca. 1200 cm^{-1} der gesätt. Ringkohlenwasserstoffe, die in allen entsprechenden acycl. KW-stoffen fehlt, tritt auf. Sie scheint ein allgemeines Kriterium für die Ringbldg. zu sein. Die Linie um 800 cm^{-1} (901, 825, 738, 695) befolgt das Gesetz $\omega^2 \cdot n \cdot 10^{-5} = \text{const.} = 38{,}5$ (ω = Frequenz der Ramanlinie, n = Zahl der Ringkohlenstoffe) auf 6% genau. Die C=C-Frequenz nimmt mit der Zahl der C-Atome systemat. ab. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 780—81. 13/3. 1933.) Dadieu.

K. W. F. Kohlrausch, **F. Köppl** und **A. Pongratz**, *Studien zum Ramaneffekt.* 25. Mitt. (24. vgl. C. **1933**. I. 2783.) *Das Ramanspektrum einbasischer organischer Säuren.* Es werden die Ramanspektren von 16 Carbonsäuren (*Ameisensäure* bis *Decylsäure, Isobutter-, Isovaleriansäure, Trimethyl-Methyläthylessigsäure, Isocapronsäure, tert. Capronsäure, Mono-, Di-, Trichloressigsäure* u. *Benzoesäure* aufgenommen. Aus der Intensitätsveränderung der Linien bei Änderung der Kettenlänge wird geschlossen, daß die für die n. Säuren charakterist. Linien $\Delta\,V = 1650$, 1410 u. 110 cm^{-1} zu Schwingungen von Gruppen gehören, die nur einmal im Mol. vorkommen, während die Frequenzen 1450 u. 1300 zu Gruppen gehören, deren Zahl im Mol. proportional zur Kettenlänge zunimmt. Die Carbonylfrequenz 1650 zeigt eine schwache aber deutliche Erniedrigung bei zunehmender Verzweigung der Kette in α-Stellung. (Z. physik. Chem. Abt. B. **21**. 242—55. Mai 1933. Graz, Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) Dadieu.

Charles Lapp, *Das Drehungsvermögen der Chininsalze in wässeriger Lösung.* Das Drehungsvermögen von Chininsalzlsgg. wird durch die H'-Konz. stark beeinflußt; trägt man [α] für verschiedene Wellenlängen gegen p_H auf, so erhält man eine Schar von Kurven, die jeweils aus 2 S-Kurven bestehen; bei allen Wellenlängen sind die S-förmigen Kurventeile durch einen waagerechten Linienzug zwischen $p_H = 4{,}5$—6,5 getrennt, entsprechend einem Gleichgewicht zwischen verschiedenen Dissoziationsstufen. Für die analyt. Chemie ergibt sich daraus die Folgerung, daß man die *polarimetr. Best. von Chinin* in Lsgg. von $p_H = 5{,}5$, entsprechend dem Umschlag von Chlorphenolrot, vornehmen muß. Die Drehung der Lsg. ist dann unabhängig von der Natur des betreffenden Anions u. innerhalb gewisser Grenzen (0,25—3%) unabhängig von der Konz. Für die Wellen 589, 578, 546, 492 u. 436 mμ ergibt sich [α] = —172°, 180°, 212°, 300° u. 426°. Die opt. Methode ist ebenso genau wie die gravimetr., ist sehr rasch ausführbar u. läßt sich auch auf wss. Extrakte anwenden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 970—71. 27/3. 1933.) Ostertag.

Byron E. Cohn, *Luminescenz und Krystallstruktur.* Zinkboratgläser mit Mn-Geh. zeigen in ultraviolettem Licht Fluorescenz. Die Beziehung der Fluorescenzintensität zum Mn-Geh. wurde bestimmt u. das Emissionsspektrum gemessen. Es besteht aus einer Bande zwischen 5670 u. 6750 Å, mit einem Maximum bei 6100 Å. Das zum

Vergleich aufgenommene Thermolumineszenzspektrum ist eine Bande mit Maximum bei 6050 ± 50 Å. — Die Ergebnisse lassen sich nach der Gittertheorie der Lumineszenz (Aktivatoratom ersetzt Lösungsm.-Atom in bestimmtem Krystallgitter) nicht deuten. Debye-Aufnahmen der Gläser zeigten nach 240-std. Exposition keine Linien. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 953—57. März 1933. Denver, Colorado.) Skaliks.

R. Tomaschek und **O. Deutschbein**, *Fluorescenz von reinen Salzen der seltenen Erden.* Vff. haben gezeigt, daß mehrere reine Salze der seltenen Erden bei Bestrahlung mit violettem u. ultraviolettem Licht eine intensive Fluorescenz aufweisen. Die dabei emittierten Spektren weisen besonders bei tiefen Tempp. sehr scharfe Linien auf. Ein Vergleich mit den Phosphorescenzspektren, die emittiert werden, wenn dasselbe Ion in geringen Mengen in einem farblosen Salz eingebettet ist, zeigt eindeutig, daß die Fluorescenzspektren dem reinen Salz zugehören u. nicht durch Verunreinigungen hervorgerufen werden. Die Emission gehört demselben Typus an, wie diejenige der Uranylsalze, u. auch die Fluorescenzdauer ist von derselben Größenordnung. (Nature, London **131**. 473. 1/4. 1933. Marburg/Lahn, Phys. Lab. d. Univ.) Boris Rosen.

R. Tomaschek und **O. Deutschbein**, *Über die Emission der Phosphore.* III. *Verhalten des Samariums in den Oxyden der II. Gruppe.* (II. vgl. C. **1928**. I. 1502.) Mit einem Spektrographen großer Dispersion werden, unter Einbeziehung des ultraroten Gebietes, die Spektren der durch Sm aktivierten farblosen zweiwertigen Oxyde aufgenommen (Erregung durch Licht oder Kathodenstrahlen). — Ergebnisse: 1. CaO—Sm zeigt das hellste Leuchten unter den zweiwertigen Oxyden. Die mit Zusätzen (NaF, K_2SO_4, NaCl, CaS) hergestellten Phosphore zeigen bei — 180° ein von reinem CaO—Sm abweichendes Spektrum (Stark-Effekt infolge der Änderung des molekularen Krystallfeldes!), indem Komplikationen in der Umgebung der Hauptlinien auftreten. — 2. SrO–Sm: Linien verwaschener als bei CaO, starker Einfluß der Zusätze. — 3. BaO-Sm: geringe Intensität; ein aus $Ba(NO_3)_2$ durch starkes Glühen erhaltenes Präparat leuchtete am besten. 4. An verschieden hergestellten ZnO-Präparaten (aus ZnS, $ZnSO_4$, Zn-Metall) konnte kein Linienleuchten festgestellt werden. Die auftretende kontinuierliche, stark grüne Emission wird einem vermuteten Cu-Geh. zugeschrieben. 5. MgO—Sm leuchtet sehr hell. Die Spektren sind je nach dem verwendeten Ausgangsmaterial (Magnesia usta, $MgSO_4$, $MgCl_2$) sehr verschieden. Die Gitterstruktur erweist sich nach den Röntgenogrammen in allen drei Fällen als ident. Man kann demnach mit Hilfe der Phosphorescenzspektren außerordentlich viel feinere Unterschiede im Aufbau feststellen als durch Röntgenstrahlen. — 6. BeO: intensiv gelbes Linienleuchten. — Alle Spektren zeigen den gleichen Haupttypus, nämlich 3 Hauptgruppen von rund 1100 cm^{-1} Abstand, an die sich nach kürzeren oder längeren Wellen je ein bis 3 weniger charakterist. Gruppen anschließen. — Die Spektren sind von der Krystallstruktur der Präparate abhängig. (Ann. Physik [5] **16**. 930—48. 20/4. 1933. Marburg, Phys. Inst. d. Univ.) Kutzelnigg.

H. J. Emeléus und **H. L. Riley**, *Die lumineszierende Reduktion von Selendioxyd.* Die Unterss. von Riley u. Friend (vgl. C. **1932**. II. 3545) hatten gezeigt, daß die Oxydation organ. Verbb. durch SeO_2 bei gewissen Tempp. unter Leuchterscheinungen verläuft. Vff. untersuchen das Spektrum der Leuchterscheinungen bei einer Reihe von Rkk. Die Red. des SeO_2 beginnt bei Tempp. unter 100°, bei 350—400° erscheint plötzlich eine blaue Flamme. Bei aliphat. Verbb., bei CS_2 u. bei NH_3 bleibt die Flamme meist ohne äußere Erhitzung bestehen, während bei aromat. Verbb., besonders bei Bzl., dauernde Wärmezufuhr zur Unterhaltung der Flamme erforderlich ist. Die Geschwindigkeit des Gas- oder Dampfstromes, der über das SeO_2 streicht, beeinflußt nur die Größe der Flamme, die bis 20 cm lang werden kann. Die Flamme befindet sich im Gasraum u. nicht auf der Oberfläche des Oxyds. Wenn die Temp. so herabgesetzt wird, daß die Flamme gerade verschwindet, dann zeigt sich in einem kleinen Temp.-Intervall eine schwache weiße Chemilumineszenz. Diese Erscheinungen werden bei der Oxydation von C_2H_4, Alkoholen, Acetaldehyd, Aceton, Ä. u. CS_2 beobachtet; bei der Oxydation von C_2H_2 u. von H_2S treten ähnliche Erscheinungen auf, außerdem aber Abscheidung von C bzw. S. Die Entflammung von Bzl. u. Toluol erfolgt erst bei Tempp. über 450°, die Flamme rußt. Die Rk. zwischen SeO_2 u. NH_3 erfolgt bereits bei gewöhnlicher Temp., wenn das Oxyd feucht ist, oder bei 40°, wenn das Oxyd trocken ist. Das w. SeO_2 schwärzt sich unter Abscheidung von Se; in einem dunklen Raum können kleine blaßbläuliche Blitze beobachtet werden. Bei 80—100° tritt eine stetige bläuliche Chemilumineszenz auf, deren Intensität u. Ausdehnung mit zunehmender Temp. wächst; bei 350° erscheint eine rosenrote Färbung u. bei 400—430° eine Flamme, deren Aus-

sehen dem der Flamme bei der Oxydation organ. Verbb. mit SeO_2 ähnelt. Beim Abkühlen werden diese Erscheinungen in umgekehrter Reihe beobachtet. Mit H_2 erfolgt nur geringe Rk. (vgl. dagegen Klages, Chemiker-Ztg. **45** [1898]. 450), ebenso mit SO_2. — Das Hauptprod. der Oxydation von Ketonen, Aldehyden, C_2H_2 u. C_2H_4 bei Tempp. unter 230° ist Glyoxal (l. c.); die Rk. mit Alkoholen ist komplizierter. Wenn die Oxydation bei höheren Tempp. (über 400°) unter Flammenbldg. erfolgt, dann sind die Hauptprodd. der Rk. CO, CO_2 u. H_2O. Bei der Oxydation von CS_2 entstehen größere Mengen SO_2 u. CO_2, bei der Oxydation von NH_3 entstehen hauptsächlich H_2O u. N_2, neben wenig Stickoxyden u. einer explosiblen Se-N-Verb.

Das Spektrum der h. Flammen besteht aus Banden u. einem Kontinuum im Sichtbaren; 12 breite Banden bestehen zwischen 5620—4600 Å, von denen 6 zwischen 5620 u. 5100 Å eine Breite von 50—70 Å. besitzen u. sehr diffus sind. Die übrigen sind etwas schärfer u. nach Rot abgeschattet, einige von ihnen zeigen Feinstruktur u. haben doppelte Köpfe. Das kontinuierliche Spektrum erstreckt sich über das ganze Sichtbare u. besitzt maximale Intensität bei 4400—4600 Å. Zwischen 4500 u. 4200 Å bestehen drei weitere Banden, die von dem Untergrund überdeckt sind, die aber wahrscheinlich zu der gleichen Serie wie die andern Banden gehören. Zwischen 4100 u. 3600 Å folgt eine Reihe sehr schmaler u. diffuser Banden geringerer Intensität. Die Flammen von SeO_2 mit den Alkoholen, Aceton, Ä., Äthylen u. Toluol zeigen alle diese Banden; bei den Flammen mit Acetaldehyd, Bzl., NH_3 u. CS_2 werden nur die stärksten Banden zwischen 4700 u. 4400 Å beobachtet; wahrscheinlich würden bei längerer Belichtung auch die übrigen Banden beobachtet werden können. Abgesehen von diesen Intensitätsunterschieden stimmen die Spektren aller Flammen überein. — Die Flamme bei der Verbrennung von Se in O_2 erscheint etwas blauer als die SeO_2-Flammen. Das sichtbare Spektrum der Se-Verbrennung besteht aus breiten diffusen Banden zwischen 5700 u. 4600 Å, die mit den Banden der SeO_2-Flamme ident. sind. Unterhalb 4300 Å besteht das Spektrum der Se-Verbrennung aus einer gut ausgebildeten Reihe enger Banden, die nach Rot abgeschattet sind; sie sind schärfer als die entsprechenden Banden der SeO_2-Flammen, relativ intensiver u. unterscheiden sich von diesen etwas in der Wellenlänge, so daß die beiden Bandengruppen nicht genau ident. zu sein scheinen. Die engen Banden der Se-Verbrennung stimmen in der Wellenlänge gut überein mit den Absorptionsbanden von SeO_2-Dampf (vgl. Evans u. Antonoff, Astrophysic. J. **34** [1911]. 277). Daraus geht hervor, daß das Bandensystem der Se-Verbrennung das Emissionsspektrum des SeO_2 ist. — Durch besondere Verss. wird noch sichergestellt, daß im Spektrum der SeO_2-Flamme W.-Banden, wie sie meist bei der Verbrennung von KW-stoffen beobachtet werden, nicht auftreten; auch die Intensität der W.-Banden einer H_2-Flamme wird durch Zumischung von Se-Dampf nicht beeinflußt. — Das Spektrum der n. Flamme bei der Rk. zwischen SeO_2 u. NH_3 ist ident. mit dem Spektrum der andern SeO_2-Flammen. Das Spektrum der Luminescenz, die bei der Rk. zwischen SeO_2 u. NH_3 bei niedrigerer Temp. (300°) auftritt, enthält sieben Bandenköpfe zwischen 5200 u. 4600 Å, ident. mit denen der h. SeO_2-Flammen. Wahrscheinlich ist also das Spektrum der Luminescenz ident. mit dem der h. Flamme. — Das Emissionsspektrum des Se in der Geissler-Röhre (vgl. Salet, Ann. Chim. Physique **58** [1873]. 5) besteht aus einer Reihe von Banden zwischen 5650 u. 4610 Å, die annähernd mit den diffusen Banden in den Spektren der SeO_2-Banden übereinstimmen. Letztere sind daher wohl dem Se_2-Mol zuzuschreiben.

Die Spektralunterss. zeigen also, daß die Emission, im wesentlichen die Flammen der verschiedensten Verbb. bei der Verbrennung in SeO_2-Dampf die charakterist. des Se u. vielleicht auch des SeO_2 ist, aber nicht die der oxydierten Substanz. Das SeO_2-Mol. dient also nicht einfach als Sauerstoffspender für die Verbrennung. Vielmehr dürfte SeO_2 mit der zu oxydierenden Substanz eine bestimmte Zwischenverb. bilden; aus dieser wird Se abgespalten, wobei Zwischenprodd. der Oxydation zurückbleiben, die bei niedriger Temp. vielleicht isoliert werden können, die aber bei höherer Temp. in nichtleuchtender Rk. sich umwandeln. Die Strahlung wird vom Se-Mol. emittiert, das bei der Temp. des Überganges von der nichtleuchtenden zur leuchtenden Rk. von der Energie der Oxydationsrk. angeregt werden kann. (Proc. Roy. Soc., London Ser. A **140**. 378—87. 3/5. 1933. London, Imperial Coll. of Science and Technology, Newcastle, Armstrong Coll.) Lorenz.

E. Abel, H. Schmid und **K. Retter**, *Zur photochemischen Kinetik der Jod-Oxalatreaktion.* I. Die Neuunters. der Dunkelrk. (s. C. **1931**. I. 3433) hat entgegen älteren Annahmen gezeigt, daß die Rk. über zwei Wege verläuft, von denen der eine über J_2,

der andere über JOH führt. Es wird dementsprechend die Lichtrk. gleichfalls neu untersucht, wobei ein während des gesamten Reaktionsverlaufes dauernd homogen bleibender Photolyt mit Hilfe einer besonderen Apparatur gewährleistet wurde. Die Unters. wird bei 25° sowohl mit ungefiltertem Hg-Licht, als auch mit gefiltertem Hg-Licht (3660 u. 4050 Å) bei prakt. totaler Absorption der einfallenden Strahlung u. bei konstanter Strahlungsintensität zwischen möglichst weiten Konzentrationsgrenzen ausgeführt. Unter diesen Bedingungen konnte eine Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Jodgeh. ($J_2 + J_3'$-Konz.) innerhalb weiter Grenzen bei Konstanthaltung der J'-Konz. festgestellt werden, die von früheren Beobachtern nicht erreicht worden war. In Übereinstimmung mit den älteren Autoren wurde direkte Proportionalität der photochem. Reaktionsgeschwindigkeit mit der Oxalat- bzw. Dioxalatkonz. gefunden, während die Reaktionsgeschwindigkeit der Jodidkonz. nur umgekehrt proportional ist, wenn diese größer als 0,001 ist. Bei kleinerer Jodidkonz. wächst die Geschwindigkeit mit abnehmendem [J'] langsamer, als es einer umgekehrten Proportionalität entsprechen würde, was mit der Aufteilung der Absorption der Strahlung zwischen J_2 u. J_3' in Einklang steht. Für eine direkte Rk. zwischen J_2 u. Oxalsäure ergeben sich keine Anhaltspunkte. Die Dunkelrk. war durch die Versuchsbedingungen prakt. ausgeschaltet. (Z. physik. Chem. Abt. A. **163**. 53—66. 1932. Wien, Techn. Hochsch., Inst. phys. Chemie.) Roman.

D. Coster und **A. van der Ziel**, *Über einen photochemischen Prozeß bei den Monoalkylmalonsäuren.* Bei Bestrahlung der n-Monoalkylmalonsäuren (Heptyl bis Tetradecyl) (vgl. C. **1932**. I. 2809) mit sichtbarem, ultraviolettem oder Röntgenlicht entsteht eine neue Verb., deren Gitterkonstante etwa doppelt so groß ist wie die der betreffenden Malonsäure. Es handelt sich nicht um Polymorphie; denn bei Auflösung u. Krystallisation wird die bei Belichtung erhaltene Verb. wieder erhalten. Die Röntgenlinien der neuen Verb. sind anfangs diffus u. breit; durch Diffusion der Mikrokrystallchen werden die Linien allmählich schärfer. Die neu entstandenen Verbb. sind nach den Gitterkonstanten keine Fettsäuren; der Zuwachs pro 2 C-Atome ist bei den neuen Verbb. 3,3 Å. — Vff. berechnen nach Shearer (C. **1925**. II. 1923) aus der Elektronenverteilung die Intensität in verschiedenen Ordnungen u. vergleichen sie mit dem beobachteten. (Z. physik. Chem. Abt. B **20**. 385—97. April 1933. Groningen, Rijks-Univ., Natuurkundig Labor.) Lorenz.

George S. Forbes, Lawrence J. Heidt und **F. Parkhurst Brackett jr.**, *Die photochemische Reaktion zwischen Chinin und Bichromat.* II. *Kinetik der Reaktion.* (I. vgl. C. **1932**. I. 2685.) In Fortsetzung ihrer Verss. (vgl. I., l. c.) geben Vff. neue Resultate u. eine kinet. Deutung der photochem. Rk. zwischen Chinin u. Bichromat bei Variation von Wellenlänge, Acidität, Konz. u. Temp. Die Primärrk. besteht in allen Fällen in der Aktivierung des Chininmolekels, doch nehmen Vff. an, daß der Vorgang in der von Weigert (C. **1923**. III. 6. **1924**. I. 459) angegebenen Weise durch Lichtabsorption u. Rk. von orientierten Zusammenlagerungen der Rk.-Teilnehmer vor sich geht nach folgendem Schema: $K_1 \Phi_{Ch} = [Ch^*]_{orient.}/[Ch^*]_{total} = K_2 [Ch^*]^{n_1} [H_2Cr_2O_7]^{n_2} [H^+]^{n_3}/[Ch^*]$, wo Φ_{CH} die vom Chinin absorbierte Lichtmenge u. K_1 den von den geometr. Bedingungen abhängigen Absorptionskoeff. bedeutet. $[Ch^*]_{orient.}/[Ch^*]_{total}$ gibt das Verhältnis der chem. weiterreagierenden „Haufen" zu der Gesamtmenge der absorbierenden Chininmolekeln. Die Rk. wird unter Lichteinstrahlung von 7 Wellenlängen zwischen 407 u. 208 mμ gemessen. Nur im letzten Falle ist auch das Bichromat an der Absorption beteiligt. Die Rk.-Ordnung ist 0 für Chinin, 0,43 für $H_2Cr_2O_7$ u. 0,86 für H_2CrO_4, also nahezu 0,5 bzw. 1, während ein Wert von 0,07 für H_2SO_4 zeigt, daß diese kaum in den Mechanismus eingeht. Die Hypothese von der „Haufen"-Bldg. wird dadurch gestützt, daß von dem gesamten absorbierten Licht offenbar nur der Teil wirksam ist, welcher von solchen Zusammenlagerungen absorbiert wird, wie sich aus der Variation der Vers.-Bedingungen zeigen läßt. Die Lichtabsorption des Systems wird bei einer Erhöhung der Acidität um das 1000-fache um 200 cm^{-1} nach rot verschoben. Der Temp.-Koeff. für 10° beträgt 1,12 u. würde in Übereinstimmung mit der Annahme sein, daß die Stoßzahl in Lsg. für eine bimolekulare Rk. zwischen aktiviertem Chinin u. H_2CrO_4 entsprechend gestiegen ist, so daß keine oder nur eine sehr kleine Aktivierungswärme erforderlich ist. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 588—96. Febr. 1933. Cambridge, Massachusetts, Chem. Lab. of Harvard Univ.) Brauer.

Rita Brunetti, L'atomo e le sue radiazioni. Bologna: N. Zanichelli 1932. (XVI, 471 S.) 8°. L. 100.

Victor Henri, Physique moléculaire. Matière et énergie. Paris: Hermann et Cie. 1933. (436 S.) 8°.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

Eric C. E. Hunter und **James R. Partington**, *Untersuchungen über dielektrische Polarisation.* 6. u. 7. Mitt. (5. vgl. C. **1933**. I. 2652.) 6. Mitt. *Benzollösungen von Äthylhyponitrit, Benzylhyponitrit und symmetrischem Dimethylsulfit; Dioxanlösungen von Nitramid; die Parachore von Methyl-, Äthyl- und n-Butylhyponitrit.* Nitramid verhält sich nicht wie ein wirkliches Amid der Salpetersäure, da es bei der alkal. Hydrolyse nicht Nitrat u. NH_3 gibt, sondern, wie untersalpetrige Säure, W. u. Stickoxydul. Es kommen die drei Formeln

$$H_2N{-}N\lesssim^{O}_{O}, \qquad HN{=}N{<}^{OH}_{O}, \qquad N{\leftarrow}N{<}^{OH}_{OH}$$

in Betracht. Aus der Reduzierbarkeit zu Hydrazin folgt, daß die beiden N-Atome direkt aneinander gebunden sind, wahrscheinlich auch, daß beide O-Atome an ein N-Atom gebunden sind. Für untersalpetrige Säure sind die Verhältnisse chem. nicht klar; ihre Rkk. sprechen jedenfalls nicht mit Sicherheit für die Formel HON=NOH. Vff. haben daher einige der in Frage kommenden Verbb. auf ihre physikal. Eigg. untersucht. Der Parachor von Äthylhyponitrit (266,5), Propylhyponitrit (343,5) u. Butylhyponitrit (421,7) stimmt mit der eben angegebenen Formel gut überein, wenn man nach Mumford u. Phillips (C. **1929**. II. 2987) 12,5 als Äquivalent der N=N-Doppelbindung annimmt, nicht dagegen, wenn nach Sugden, Reed u. Wilkins (C. **1925**. II. 1742) 23,2. In Bzl. ergab sich das Dipolmoment von Äthyl- u. Benzylhyponitrit zu 1,5 bzw. 0,4, was auf trans-Struktur im Sinne obiger Formel schließen läßt. Zwar könnte diese Folgerung durch die Möglichkeit freier Drehung um die O-Bindungen unsicher werden; doch haben ja auch die aromat. Azo-KW-stoffe das Moment 0. Für Nitramid fanden Vff. in Dioxan das Moment 3,75. Die Summe der Momente von Nitromethan u. Methylamin (4,23) ist größer als dieses Moment; da der Wert 3,75 vielleicht aber durch eine Wechselwrkg. der polaren Gruppen so klein ist, würde das nicht gegen die erste obige Formel sprechen. Die anderen beiden Formeln sind jedoch nicht ausgeschlossen. Da das Moment des Schwefligsäuredimethylesters in Bzl. 2,90 beträgt u. danach das der freien schwefligen Säure $O \longrightarrow S{<}^{OH}_{OH}$ ca. 3,5 sein müßte, kann man darin eine Bestätigung der ähnlich gebauten Formel $N \leftarrow\!\!- N{<}^{OH}_{OH}$ für das Nitramid sehen. Jedenfalls kommt eine Formulierung als geometr. Isomeres der untersalpetrigen Säure nicht in Frage. Für N_2O, das mit den behandelten Substanzen ja eng verknüpft ist, ist die alte Formel $N \leftarrow N{=}O$ die beste. Man muß nur annehmen — da das Dipolmoment von N_2O sehr klein ist — daß sich die Momente der beiden Bindungen kompensieren. — 7. Mitt. *Benzollösungen von Nitromethan, Nitroäthan und Nitrobutan.* Für die genannten Verbb. wurden die Dipolmomente 3,02, 3,19 u. 3,29 gefunden. Überraschend ist, daß im Dampfzustand für die beiden ersten Verbb. die Momente 3,78 u. 4,03 sind (Höjendahl, C. **1929**. II. 1898; Whitman, C. **1926**. I. 2299), was auf eine starke Induktionswrkg. der NO_2-Gruppe auf die KW-stoffkette schließen läßt. (J. chem. Soc. London **1933**. 309—13. März. Univ. of London, East London Coll.) Bergmann.

Johann J. Sämmer, *Die Feldverzerrung einer ebenen Funkenstrecke, welche bei konstanter Spannung von einer ionisierenden Elektronenschicht durchlaufen wird.* Unter Vernachlässigung der Beweglichkeit der positiven Ionen wird die Feldverzerrung untersucht, die eine unendlich dünne ionisierende Elektronenschicht bei konstanter Spannung hervorruft. Es wird insbesondere die maximale Feldverzerrung angegeben, die eintritt, wenn die Schicht unmittelbar vor der Anode liegt. (Z. Physik **81**. 440—44. 30/3. 1933.) Kollath.

H. G. Thode und **A. C. Grubb**, *Bildung von Ozon in der Wechselstromkorona-Entladung in Rohren, die mit Paraffin, Stearinsäure oder Platin bedeckt sind.* Vff. untersuchen die Bldg. von O_3 in der Wechselstrom-Koronaentladung. Als Entladungsrohr dient ein Liebig-Kühler; in der Achse des Kühlrohres ist ein Pt-Draht als Elektrode gespannt, durch den Kühlmantel strömt verd. H_2SO_4, die als Kühlfl. u. gleichzeitig als Ableitelektrode dient. Für jede Leistungsaufnahme der Entladung besteht eine optimale Strömungsgeschwindigkeit, bei der die O_3-Ausbeute am größten ist. Die O_3-Ausbeute bei der optimalen Strömungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Leistungsaufnahme

der Entladung ab. Die Pt-Elektrode ändert während der Verss. ihr Aussehen: sie wird dunkel u. rauh. Die Anlage läuft zur vollen Leistung erst nach einigen Verss. auf. Nach längerer Vers.-Dauer ist die Glasoberfläche des Kühlrohres durch zerstäubtes Pt geschwärzt; die O_3-Ausbeute steigt an. (Größte Ausbeute 23 g O_3/KW-stde. in 15 Min. bei 12 l O_2/Stde., 13 250 V u. 8 Milliamp.) Wenn das Kühlrohr innen mit Stearinsäure oder mit Paraffin ausgekleidet ist, dann ist die O_3-Ausbeute geringer als an der Glasoberfläche. — Die Temp. des O_2-O_3-Gleichgewichts in dem Entladungsrohr berechnet sich zu ~2885° absol. Die Ausbeute an reagierenden Moll. pro Elektron steigt von 4,6 im ruhenden Gas auf 232 im günstigsten Vers. Das Verhältnis der Zahl der pro Elektron gebildeten O_3-Moll. zur Zahl der pro Elektron gebildeten Ionenpaare berechnet sich zu 1 : 4. — Vff. stellen sich in Anlehnung an die Annahmen von Lind (C. **1929**. II. 2418) u. von Brewer u. Westhaver (C. **1931**. I. 3091) vor, daß in der Koronaentladung zuerst Mol.- u. Atomionen des Sauerstoffs entstehen, aus denen sich mit neutralen Moll. Ionenhaufen bilden; diese reagieren dann im Gasraum oder an der Wand mit negativen Ionen oder Elektronen unter Bldg. von O_3 oder werden durch O-Atome u. positive Ionen zerstört. Wenn die Wand die Neutralisation begünstigt, wird die O_3-Ausbeute erhöht; wenn die Wand die Neutralisation verzögert, dann sinkt die O_3-Ausbeute. Stearinsäure u. Paraffin scheinen die Neutralisation zu verhindern, Pt zu begünstigen. (Trans. electrochem. Soc. **63**. 18 Seiten. Mai 1933. Saskatoon, Saskatchewan, Univ.) Lorenz.

C. A. Knorr und **E. Schwartz**, *Die Mitleitung des Elektrolyten bei der Widerstandsmessung wasserstoffhaltiger Palladiumdrähte.* Bei der Best. des elektr. Widerstandes von Pd-Drähten, die mit H_2 beladen sind u. in Elektrolyte tauchen, muß mit einer Mitleitung des Elektrolyten gerechnet werden, die das Resultat der Widerstandsmessungen beeinflussen kann. Während der Messung findet Polarisation des Drahtes statt. Die durch den Polarisationsstrom beförderte Elektrizitätsmenge nimmt mit steigender Aktivität der Drahtoberfläche zu. Die Polarisationskapazität des Drahtes wird also vergrößert. Das hat einen zeitlichen Anstieg des scheinbaren Drahtwiderstandes zur Folge. H_2-freier Draht liefert keine Polarisationsströme, zeigt gleich den richtigen Widerstandswert. Wird die zur H_2-Beladung benutzte H_2SO_4 sofort nach der Beladung durch N_2 oder Toluol ersetzt, stellt sich im Draht momentan der Maximalwert ein, wodurch bestätigt wird, daß die beschriebenen Erscheinungen auf einer Mitleitung des Elektrolyten beruhen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**. 281—83. Mai 1933. München, Phys.-Chem. Inst. d. Univ.) Gaede.

Grinnell Jones und **Benjamin C. Bradshaw**, *Messung der Leitfähigkeit von Elektrolyten. V. Eine Wiederbestimmung der Leitfähigkeit der Standard-KCl-Lösungen in absoluten Einheiten.* (IV. vgl. C. **1931**. II. 19.) Vff. bestimmen erneut die Leitfähigkeit der Standardlsgg. von KCl, da die von Parker u. Parker (C. **1924**. I. 2409) gemessenen Werte der spezif. Leitfähigkeit einiger Standardlsgg. starke Abweichungen von den Kohlrauschschen Werten zeigen. Die Widerstandskapazität $(l/a)_z$ wird nicht durch Ausmessen der linearen Dimensionen, sondern durch Widerstandsmessungen bestimmt, wobei das Leitfähigkeitsgefäß mit Hg gefüllt ist. Der gefundene Widerstand wird mit dem spezif. Widerstand des Hg = 10 629,63 bei 0° multipliziert, d. h. $(l/a)_z = \varkappa_{Hg} R_z$. Die Konstruktion des Gefäßes, die Herst. des Thermostaten u. die Widerstandsmessungen mit der Kelvin-Brücke sind genau beschrieben. Die Messungen an 5 verschiedenen Leitfähigkeitsgefäßen sind tabellar. wiedergegeben. Um den Wenner-effekt, den Unterschied in der Verteilung der Stromlinien an den Enden des Leitfähigkeitsgefäßes bei Hg- u. bei H_2SO_4-Füllung zu bestimmen, wird ein 6. Leitfähigkeitsgefäß konstruiert, bei dem dieser Effekt vermieden wird. Die damit erhaltenen Werte werden mit den übrigen Werten verglichen u. die Korrektionen angegeben. Diese Widerstandsgefäße werden, mit H_2SO_4 gefüllt, als Primärzellen benutzt, da direkte Messungen am KCl infolge des hohen Widerstandes zu ungenau werden. Als sekundäre Leitfähigkeitsgefäße werden für 1 *D* KCl-Lsgg. solche benutzt, deren Widerstandskapazität um ca. $^1/_{10}$, für 0,1 *D* KCl-Lsgg. um ca. $^1/_{100}$, u. für 0,01 *D* KCl-Lsgg. um $^1/_{1000}$ kleiner ist als die des Primärgefäßes. Es ist eine Methode zur Kühlung der Gefäße beschrieben, bei der störende Ströme außerhalb der Gefäße im Eisbad vermieden werden. Diese Fehler sind Funktionen der Frequenz. Für die bei der Messung benutzte Brücke vgl. P. H. Dike, C. **1931**. II. 1321. Alle Messungen werden mit mindestens 2 verschiedenen Frequenzen von ungefähr 1000 u. 2000 oder 3000 Schwingungen/sec ausgeführt, womit eine Kontrolle für die Richtigkeit der Ergebnisse erhalten wird. Die Umrechnung der Widerstandskapazität auf 18 u. 25° geschieht nach der Formel:

$(l/a)_t = (l/a)(1 - \alpha t)$, wobei α der lineare Ausdehnungskoeff. des Glases ist. Bei der Definition der Standardlsgg. benutzen Vff. Gewichtseinheiten wie Parker, setzen jedoch das auf Vakuum korrigierte Gewicht ein. Ferner wird die Lsg. u. nicht das W. gewogen, um Fehler durch Verdunsten zu vermeiden. Daraus ergibt sich als Definition der Standardlsg.: Gewicht des KCl pro kg Lsg. korrigiert auf Vakuum.

	gKCl in 1000 g d. Lsg. i. Vak.	Spezifische Leitfähigkeit		
		0° C	18° C	25° C
1 D KCl	71,1352	$0,06517_6$	$0,09783_3$	$0,11134_9$
0,1 D KCl	7,41913	$0,007137_9$	$0,011166_7$	$0,012856_0$
0,01 D KCl	0,745263	$0,0007736_4$	$0,0012205_2$	$0,0014087_7$

Es wird empfohlen, diese neuen Werte zur Best. der Widerstandskapazität zu benutzen. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 1780—1800. Mai 1933. Cambridge, Massachusetts, The Mallinckrodt Chem. Lab. of Harvard Univ.) Gaede.

N. A. Puschin und **P. S. Tutundžić**, *Die elektrische Leitfähigkeit der Mischungen von Essigsäure mit verschiedenen Aminen.* Vff. untersuchen die Leitfähigkeit der Mischungen von Essigsäure mit Pyridin, α-Picolin, 2—4-Lutidin, Chinolin u. Äthylbenzylanilin u. bestimmen den Temp.-Koeff. der Leitfähigkeit. Die Ergebnisse sind tabelliert u. graph. dargestellt. Das Maximum der Leitfähigkeit liegt im essigsäurereichen Gebiet. Der Wert der maximalen Leitfähigkeit fällt in derselben Reihenfolge wie die Basizität der Basen abnimmt. Der absolute Wert der Leitfähigkeit übertrifft in dem System Essigsäure-Pyridin 15-mal die Leitfähigkeit der 5%ig. wss. Lsg. von $HgCl_2$. Das Maximum der Leitfähigkeit entspricht annähernd dem Maximum der Viscosität. Es ist durch die Konz. u. den Dissoziationsgrad der Mischungen bestimmt u. entspricht nicht der Ordinate der reinen Verb. Daher läßt sich aus den Leitfähigkeitsdiagrammen kein Schluß über die Zus. der gebildeten Verbb. in den fl. Mischungen ziehen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**. 305—08. Mai 1933. Beograd, Inst. f. phys. Chem. u. Elektrochem. d. T. H.) Gaede.

M. Hłasko, *Unterschiede zwischen den Leitfähigkeitskoeffizienten starker Elektrolyte in denselben Lösungsmitteln.* (Vgl. C. **1933**. I. 2654.) Vf. bestimmt nach der Methode von Kohlrausch die elektr. Leitfähigkeit starker ein-einwertiger Elektrolyte in W., Acetonitril, Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butylalkohol, Pyridin u. Anilin. Die DE. variiert von 80 bis 7. Für äquivalente Konzz. der Elektrolyte nimmt der Leitfähigkeitskoeff. f_μ in der Reihe: HJ, HBr, HCl, KOH, NaOH, LiOH ab. Für die Differenzen ergibt sich: $f_\mu^{HJ} - f_\mu^{HBr} < f_\mu^{HBr} - f_\mu^{HCl}$ u. $f_\mu^{KOH} - f_\mu^{NaOH} < f_\mu^{NaOH} - f_\mu^{LiOH}$. Bei Salzen mit ident. Kation ($Me^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$) wächst f_μ in der Reihenfolge: F, Cl, Br, J. Die Differenzen verhalten sich wie die der entsprechenden Säuren. Für Salze mit ident. Anion ($X^- = Cl^-, J^-, NO_3^-$) gilt das Analoge in der Reihe: Li, Na, K, Rb, Cs. Nach der Formel von Onsager (C. **1927**. I. 2971) wächst $f'_\mu - f''_\mu$ mit zunehmender Konz. u. abnehmender DE. Vf. findet, daß die Änderung mit der Konz. gering ist, daß sich dagegen die Differenz $(f'_\mu - f''_\mu)$ mit abnehmender DE. sehr vergrößert. Diese großen Differenzwerte werden der Gegenwart undissoziierter Ionen zugeschrieben. Vf. nimmt an, daß die individuellen Eigg. der Ionen eine um so größere Rolle spielen, je kleiner die DE. ist. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A **1932**. 336—46. Dez. Wilno, Lab. de Chimie Minerale de l'Univ.) Gaede.

H. E. Farnsworth und **B. A. Rose**, *Messung der Kontaktpotentialdifferenzen zwischen verschiedenen Flächen von Kupfereinkrystallen.* Nach der Nullmethode von Kelvin wurden Messungen der Kontaktpotentialdifferenz zwischen (111) u. (100) als Funktion der Zeit u. der Entgasung im Hochvakuum angestellt. Die (111)-Fläche erhält ein positives Potential gegen (100), das in den ersten Stdn. der Entgasung bei schwacher Rotglut von nahezu Null rasch auf 0,4 V steigt, dann langsamer in 70 Stdn. den Grenzwert von $0,463 \pm 0,002$ erreicht u. diesen Wert mindestens 150 Stdn. beibehält. In einem Fall nahm das Potential bei weiterem Erhitzen ab, weil durch Verdampfung andere Flächen freigelegt wurden. Die Beobachtungen wurden bei einem Druck von etwa 10^{-7} mm Hg gemacht. Die Entgasung ist nicht vollkommen, aber sie ist ausreichend, um die Oberflächenschicht des Gases so zu reduzieren, daß sie (nach Farnsworth) eine der Cu-Unterlage entsprechende Krystallstruktur besitzt. Die erhaltenen Resultate dürften also Charakteristica einer Oberfläche von „Gaskrystallen" auf Cu sein. (Physic. Rev. [2] **43**. 375. 1/3. 1933. Brown Univ.) Skaliks.

M. De Kay Thompson, *Bemerkungen über den Sitz der elektromotorischen Kraft in galvanischen Elementen.* Vf. gibt folgende Gründe dafür an, daß das Potential zwischen 2 Metallen, die metall. im Vakuum oder im Gas verbunden sind, nichts mit dem Potential derselben Metalle, wenn sie ein galvan. Element bilden, zu tun hat. 1. Werden 2 Metalle zusammengebracht u. wieder getrennt, so laden sich beide auf, z. B. Cu negativ u. Zn positiv. Taucht Cu in $CuSO_4$ u. Zn in $ZnSO_4$, so wird bei direktem Kontakt Cu positiv gegen Zn. Durch Hinzufügen von KCN kann die EK. des Elementes umgekehrt werden. Der Hauptteil der EK. kann daher nicht in der Vereinigungsstelle der Metalle liegen. 2. Die elektr. Energie des Elements wird von der Energie der chem. Rk. an der Oberfläche der Elektroden geliefert. 3. Die EK. der chem. Zelle läßt sich aus der Entropie u. den totalen Energieänderungen des Elementes berechnen, ohne daß der Metallkontakt berücksichtigt werden muß. Das zeigt sich 4. durch die Gültigkeit dieser Rechnung für chem. Elemente, in denen kein Kontakt verschiedener Metalle vorhanden ist, wie bei: $Pt + H_2 \mid HCl$-Lsg. $\mid Pt + Cl_2$. (Trans. electrochem. Soc. **63**. 3 Seiten. 1933. Cambridge, Mass., Elektrochem. Lab., Rogers Lab. of Physics, Mass. Inst. of Techn. Sep.) Gaede.

G. Grube und **D. Beischer**, *Über das elektrochemische Verhalten des Platins.* III. *Über die galvanische Abscheidung von Platin.* (II. vgl. C. **1932**. I. 1201.) Vorliegende Arbeit gibt einen Überblick mit Literaturangaben über die große Zahl vorgeschlagener Platinierungsbäder u. macht durch experimentelle Nachprüfung der einzelnen Verff. die besten Abscheidungsbedingungen ausfindig. Die einzelnen Bäder werden nach den Literaturangaben angesetzt. Unter verschiedenen Bedingungen werden Ndd. hergestellt. Ag, Cu, Neusilber u. Messing sind in den meisten Fällen ebenso gut brauchbar als Kathodenmetall, wie Pt. Mittels Stromdichtepotentialkurven u. Ausbeutebestst. wird versucht, einen Einblick in die Vorgänge an der Kathode während der Metallabscheidung zu gewinnen. Schon bei niedrigen Stromdichten ist die Metallabscheidung von H_2-Entw. begleitet, da, entsprechend der komplexen Bindung des Pt bei den angewandten Elektrolyten, die Abscheidung mit hoher Polarisation verläuft. — Alkaliplatinphosphatbäder aus Platinchlorid, Na- u. Ammonphosphat geben die besten Ndd., besonders bei Zimmertemp., u. mit Stromdichten bis 0,005 Amp./qcm. Es konnte bei der Pt-Abscheidung eine Stromausbeute von 51,4% erhalten werden. Von Bädern mit Alkaliplatinsalzen organ. Säuren werden vor allem Alkaliplatincitrat u. -oxalatbäder behandelt, ferner Alkaliplatinacetat- u. -lactatbäder. Es wird versucht, Bäder herzustellen, die sich mit Platinhydroxyd regenerieren lassen, wobei als Lösungsmittel Oxal-, Wein- oder Citronensäure verwendet werden. Die Bäder sind für galvan. Zwecke nicht brauchbar. Phosphor-, Bor-, Kieselfluß- u. Perchlorsäure sind nicht anwendbar, da sie Pt-Hydroxyd sehr schlecht lösen. Wss. Lsgg. von Na-Borat, Ammoniak, NaOH u. Na-Hydrosulfit lösen Pt-Hydroxyd gut, doch werden keine oder unbrauchbare Ndd. abgeschieden. Sehr gute Ergebnisse werden mit cis-Dinitrodiamminplatin $[(NO_2)_2Pt(NH_3)_2]$ in 5%ig. Ammoniak erhalten, jedoch sind die Stromausbeuten gering, 8—10%. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ ist unbrauchbar, da Oxydation durch entstehendes Cl_2 stattfindet. Mit $[(NH_3)_2Pt(SCN)_2]$ in ammoniakal. Lsg. u. $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ in wss. Lsg. findet nur H_2-Entw. statt. Unterss. der Kaliumplatincyanürlsg. mit Sn- u. Pb-Kathoden zeigen dasselbe Ergebnis (vgl. auch Heyrowsky, C. **1929**. I. 2399 u. Manchot, C. **1930**. II. 3529), nur Hg bildet eine Ausnahme; neben der H_2-Entw. findet ein Red.-Vorgang statt, der aber nicht zur Pt-Abscheidung führt. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**. 38—45. Jan. 1933. Stuttgart, Lab. f. physikal. Chem. u. Elektrochem. d. Techn. Hochsch.) Gaede.

Alfred Schmid, **Willy Winkelmann** und **Paul Vögele**, *Abhängigkeit des Potentials von fremdionigen Elektrolyten. Beitrag zur Frage der Potentialbildung.* III. Mitt. Vff. setzen die früheren Unterss. (II. vgl. C. **1933**. I. 3686) fort, indem sie Stromdichte-Potentialkurven verschiedener Metallelektroden (amalgamiertes Al u. Cu) unter Variation der Art u. der Konz. der Ionen bei möglichster Vermeidung gleichnamiger Ionen messen. Als Elektrolyte werden wieder benutzt: NaCl, KCl, KBr, Na_2SO_4, HCl, HBr, H_2SO_4, HNO_3, CH_3COOH für verschiedene Konzz. zwischen 0,01- u. 5-n. Es tritt eine Polarisation auf, die nicht durch Konz.-Verhältnisse der Eigenionen zu erklären ist. Diese sogenannte chem. Polarisation ist bei Belastung abhängig von der Konz. der Fremdionen im Elektrolyten, mit zunehmender Konz. wird sie kleiner. Verschiedene Ionen gleicher Konz. polarisieren verschieden stark. Es stellt das beim Zn beobachtete Verh. bei Belastung der Elektrode keinen Sonderfall dar, sondern findet sich in seinen charakterist. Merkmalen auch bei andern Metallen. (Helv. chim. Acta **16**. 20—22. 1933.) Gae.

Alfred Schmid, Willy Winkelmann und **Paul Vögele**, *Abhängigkeiten des Potentials in fremdionigen Elektrolyten. Beitrag zur Frage der Potentialbildung.* IV. Mitt. (III. vgl. vorst. Ref.) Es werden die Beziehungen zwischen der Rk. des Inlösunggehens eines Metalles, wenn es einerseits sich elektromotor. betätigt, andererseits ohne elektr. Begleiterscheinungen unter Wärmeentw. u. Wasserstoffentladung mit wss. Elektrolyten in Wechselwrkg. tritt, untersucht. Die Unterss. sind an amalgamiertem Al durchgeführt. Die Vers.-Anordnung ist beschrieben u. die Ergebnisse tabelliert. Es ist die H_2-Entw. in KF, KCl, KBr, KJ, NaCl u. Na_2SO_4 gemessen. Mit abnehmender Konz. des neutralen Elektrolyten nimmt die Rk.-Geschwindigkeit zu, ihr Maximum liegt in reinem dest. W. Der Einfluß der Konz. auf die rein chem. verlaufende Auflösungsrk. von Al in neutralen Elektrolyten ist also gerade der entgegengesetzte wie auf die Polarisation derselben Al-Elektrode bei elektromotor. Betätigung, wenn man die Größe der Polarisation u. die Rk.-Geschwindigkeit als sich in umgekehrtem Sinne verhaltend annimmt. Für verd. Säuren (HCl, H_2SO_4, HNO_3) wird die gleiche Konz.-Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit gefunden, wie sie Centnerszwer (C. **1929**. II. 2757; **1931**. II. 1812) für nicht amalgamiertes Al angibt. Die Ergebnisse der Messungen in 1-n. KOH gleichen denen der Neutralsalzlsgg. Während sich für saure Elektrolyte Übereinstimmung der beiden Rkk. zeigt, muß in neutralen Medien der chem. u. der elektrochem. Prozeß verschieden sein. (Helv. chim. Acta **16**. 22—28. 1933. Basel, Physikal.-Chem. Inst. d. Univ.) Gaede.

Erik Söderbäck, *Zur Theorie der Berechnung von Dissoziationskonstanten aus elektrometrischer Säuretitration.* Im Anschluß an die Arbeit von Auerbach u. Smolczyk (C. **1924**. II. 1372) stellen Vff. exakte Formeln auf, um sowohl die gewöhnliche Dissoziationskonstante 1-, 2- u. 3-bas. Säuren wie auch die exakte aus Daten der elektrometr. Titration der betreffenden Säuren mit Alkalien unter der Annahme zu berechnen, daß die Alkalisalze der Säuren vollständig dissoziiert sind. Außerdem werden Formeln zur Berechnung der Ionenstärke (ionale Konz.) aus den bei diesem Verf. erhaltenen Meßdaten angegeben. Schließlich werden diese Berechnungen für den Fall angewandt, daß die Säuren unsymmetr. Struktur besitzen, d. h. daß sie isomere Anionen geben. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A. **11**. Nr. 8. 48 Seiten. 1933.) Gaede.

M. Haissinsky, *Elektrochemische Untersuchung des Poloniums.* Die Arbeit des Vf. stellt eine Fortsetzung früherer Verss. (C. **1933**. I. 2060) dar u. behandelt besonders die Unterss. des Po in säurehaltiger Umgebung, die Erklärung der krit. Potentiale u. die Lösungsgeschwindigkeit des Po. Zusammenfassend werden folgende Ergebnisse erhalten: 1. Po schlägt sich durch Elektrolyse in genügend konz. Lauge an den beiden Elektroden nieder. Die Formel PoO_3^{---} wird dem negativen Ion, das durch Hydrolyse des Po-Salzes entstanden ist, zugeschrieben. 2. Die hydrolyt. Fähigkeit des Po erscheint nur als ein Spezialfall der starken Tendenz des Po, Komplexe mit den Anionen zu bilden. Die Bldg. solcher Komplexe ist in säurehaltiger Umgebung festgestellt worden u. zwar durch die Unters. der Wanderung in einem elektr. Feld, für die Ionen: NO_3', SO_4'', PO_4''', CH_3COO', Oxalsäure-, Weinsäureionen. Die Chemie des Po hat sich im wesentlichen als eine Chemie der Komplexe ergeben. 3. Das krit. Potential des Nd. von Po auf der Kathode verändert sich in alkal. Umgebung mit der Erhöhung der Konz. der OH'-Ionen der Lsg. gegen die stärker negativen Werte hin, es variiert mit der vorausgegangenen Polarisation der Kathode u. besonders mit der Natur der Elektrode (von —0,20 V für Pt bis —0,80 V für Ni in NaOH-Lsg., 0,75—0,8-n.). Für diesen Fall ist das krit. Anodenpotential unabhängig von der Natur der Elektroden. Das krit. Potential der Kathode in säurehaltiger, nicht reduzierbarer Umgebung, von +0,37 V ist vom Säuregeh., von der Vorbehandlung der Elektrode u. sehr wahrscheinlich von der Natur der Kathode unabhängig, während das anod. Potential mit dem Säuregeh. variiert u. durch die vorhergehenden Polarisationen der Anode beeinflußt wird. 4. Die Entladung des Po an der Kathode in alkal. Umgebung wird folgenden Rkk. zugeschrieben: $4\,H^+ + 4\varepsilon = 4\,H$; $PoO_3^{--} + 2\,H^+ + 4\,H = Po + 3\,H_2O$. Die Addition beider Rkk. ergibt: $PoO_3^{--} + 6\,H^+ + 4\varepsilon = Po + 3\,H_2O$. In säurehaltiger, nicht reduzierbarer, Umgebung, ergibt sich $Po^{++++} + 4\varepsilon = Po$. In Oxalsäure ist: $Po^{+++} + 3\,\varepsilon = Po$. Der anod. Nd. in alkal. Umgebung wird durch die Entladung der PoO_3^{--}-Ionen hervorgerufen: $PoO_3^{--} - 2\,\varepsilon = PoO_3$. In säurehaltiger Umgebung gilt: $2\,OH^- - 2\varepsilon = O + H_2O$; $Po^{++++} + O + 2\,H_2O = PoO_3 + 4\,H^+$.

5. Die Reduktionsmittel wie Na-Oxalat u. -Tartrat, Weinsäure u. auch Pyrogallol verhindern oder lösen den anod. Nd. sogar wieder auf. In Weinsäure (n) wird der kathod. Nd. durch 2 krit. Potentiale charakterisiert, die der Entladung der beiden

Ionen verschiedener Wertigkeit (2- u. 3-wertig) entspricht. 6. Die Stellung des Po im period. System sowie mehrere experimentelle Tatsachen zeigen an, daß der von diesem Element eingenommene Platz in der Spannungsreihe sehr wahrscheinlich zwischen Te u. Ag liegt. 7. Die Geschwindigkeit des kathod. Nd. in alkal. Umgebung scheint dem gleichen Gesetz zu folgen, das für die säurehaltige Umgebung gilt. Die auf die Anoden niedergeschlagenen Mengen des Po in säurehaltiger Umgebung sind im allgemeinen kleiner als die Mengen, die sich auf der Kathode niederschlagen. 8. Der kathod. Nd. in dieser Umgebung ist reversibel in der Weise, daß sich für jedes Potential ein Gleichgewichtszustand zwischen der niedergeschlagenen Po-Menge u. der in der Lsg. verbliebenen Menge einstellt u. zwar unabhängig von der Art des Erreichens dieses Zustandes. Die zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes erforderliche Zeit ist sehr groß. 9. Die elektrolyt. Nd.-Mengen, die nicht zur Bedeckung der Oberfläche mit einer monoatomaren Schicht ausreichen, scheinen sich nicht direkt auf der Kathode festzusetzen, sondern auf einer sehr benachbarten Oberfläche, was durch Absorptionserscheinungen erklärt werden kann. (J. Chim. physique **30**. 27—46. 25/1. 1933. Paris, Institut du Radium.) G. Schmidt.

R. D. Blue und **F. C. Mathers**, *Elektrolytischer Niederschlag von Metallen und Legierungen aus Formamidlösungen.* Vff. untersuchen die Wrkg. trocknen Chlorwasserstoffgases auf Lsgg. von Chloriden in Formamid. Die Anoden sind aus dem Metall, das niedergeschlagen werden soll, nur im Falle des Mangans wird eine Pt-Anode benutzt. Die Kathoden sind entweder aus Cu oder Pt. Untersucht werden $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $SnCl_4$, $PbCl_2$, $CdCl_2$, $CrCl_3$, $NiCl_2$, $FeCl_3$, $BiCl_3$, $MnCl_2$, $AlCl_3$, $MgCl_2$. Es werden die Ndd. der sauren Lsgg. mit den Ndd. der säurefreien Lsgg. verglichen. Der Säurezusatz verbessert die Ndd. von Cu, Zn, Ni, Bi, Fe u. Cr. Er wirkt nicht auf Sn, Pb u. Cd. Zur Unters. kommen ferner $Zn(SCN)_2$, $Ni(SCN)_2$, $Cd(SCN)_2$, $Sn(SCN)_2$ u. Cu(SCN) in Formamidlsg. Zn u. Ni-Salze geben gute, $Cd(SCN)_2$ weniger gute, $Sn(SCN)_2$ sehr schlechte Ndd. Cu(SCN) ist unl. Während sich Al aus einer $AlCl_3$-Lsg. nicht niederschlägt, werden aus der Al-Fe-Lsg. gute Ndd. von Al, mit Fe legiert, erhalten, wobei 17,65% Al in der Legierung enthalten sind. Bei Zusatz von HCl wird reines Fe niedergeschlagen. Legierungen von Al mit Zn oder Mn haben nur geringen Al-Geh. Mit Cu-, Ni- u. Cr-Chloriden gibt Al keine Legierungen. Aus einer Lsg. von Al, Fe u. Zn wird ein Nd. erhalten, der sehr wenig Al u. in der Hauptsache Fe enthält. (Trans. electrochem. Soc. **63**. 8 Seiten. Mai 1933. Bloomington, Ind., Indiana Univ. Sep.) Gaede.

Zoltán Szabó, *Über das anodische Verhalten des Kupfers in Alkalichlorid- und Salzsäurelösungen.* Es wurde das anod. Verh. des Kupfers in 1—6 fach molaren Lsgg. in Wasserstoffatmosphäre untersucht. 1. Das Kupfer löst sich einwertig u. bildet ein komplexes Anion von $CuCl_3''$. 2. Das Potential der Kupferelektrode wird einerseits durch die Cu-Konz., andererseits durch die Chlorionenkonz. der Lsg. bestimmt. 3. Für das komplexe Anion ist die Regel von Lewis gültig. 4. Aus dem Zusammenhang nach Debye-Hückel $-\log f = c\sqrt{\Gamma}$ wurden die Aktivitätskoeffiziente des Anions $CuCl_3''$, sowie die Gleichgewichtskonstante berechnet. Letztere ergab sich zu $0{,}145 \cdot 10^{-5}$. (Magyar chem. Folyóirat **39**. 1—19. Jan.-April 1933. Szeged [Ungarn], Physikal. Inst. d. Univ.) Sailer.

D. P. Ray-Chaudhuri, *Theorie des Diamagnetismus von Systemen mit einem und mehreren Atomkernen.* Vf. gibt eine Theorie der Berechnung der magnet. Susceptibilität χ aus spektroskop. Daten. Unter Zugrundelegung der Daten verschiedener Autoren werden untereinander u. mit den experimentellen Werten recht gut übereinstimmende Werte für χ berechnet. Die Rechnungen sind durchgeführt für *He, Ne, Ar, Kr, Xe, Cl^-, Br^-, J^-, H_2, C_2, N_2, Cl_2, S_2, Br_2, J_2*, festes *NaCl* u. *KCl* u. die Lsgg. von *NaCl, KCl* u. *$CaCl_2$*. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **15**. 797—807. April 1933. Calcutta, Univ., Coll. of Science, Ghose Physical Lab.) L. Engel.

K. S. Krishnan und **S. Banerjee**, *Geringe Anisotropien in paramagnetischen Krystallen.* Vff. beschreiben eine Anordnung zur Messung von geringen magnet. Anisotropien in paramagnet. Einkrystallen. Für $MnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, das monoklin krystallisiert, ergab sich bei 30°: $\chi_1 - \chi_2 = 11{,}4 \cdot 10^{-6}$; $\chi_i - \chi_3 = 6{,}8 \cdot 10^{-6}$; $^1/_3 \cdot (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3) = 13830 \cdot 10^{-6}$ absol. elektromagnet. Einheiten. χ_1 u. χ_2 sind die beiden Hauptmolsusceptibilitäten in der (010)-Ebene, χ_3 die Molsusceptibilität in der Richtung der *b*-Achse u. χ_i in einer Richtung, die mit der *c*-Achse einen Winkel von 14,6° einschließt. (Current Sci. **1**. 239—40. Febr. 1933. Dacca Univ., Physics Lab.) L. Engel.

C. J. Gorter, W. J. de Haas und **J. van den Handel**, *Die paramagnetische Sättigung von Kalium-Chrom-Alaun.* Vff. hatten früher (vgl. C. **1931**. I. 429) die Suscep-

tibilität von K-Cr-Alaun bis 14° absol. gemessen; die Messungen werden nun auf tiefere Tempp. (bis 1,34° absol.) bei Feldstärken bis 21 Oerstedt ausgedehnt. Die Magnetisierung pro Gramm-Ion ist bis 1,4° absol. eine Funktion von H/T. Die Magnetisierungskurve stimmt leidlich mit der nach der Theorie von Bose-Stoner erwarteten überein; die experimentellen Werte liegen durchweg 1—2% unter den theoret., was die Folge eines Fehlers in der absoluten Calibrierung der Feldstärken sein dürfte. Das magnet. Moment der $Cr^{...}$-Ions rührt von dem resultierenden Vektor von drei Elektronenspins her. — Die Annahme von van Vleck (C. **1931**. I. 2731) wird nicht bestätigt; Übereinstimmung besteht mit der Theorie von Schlapp u. Penney (C. **1933**. I. 1416). (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **36**. 158—67. 1933. Communication Leyden Nr. 222d.) Lorenz.

C. J. Gorter, W. J. de Haas und **J. van den Handel**, *Das magnetische Verhalten einiger Chromverbindungen bei tiefen Temperaturen.* (Vgl. vorst. Ref.) Bas. Cr-Sulfat. Untersucht werden 2 Proben verschiedener Herkunft u. verschiedener Zus. (I 36,8 bzw. II 35,1% Cr_2O_3), Formel annähernd $Cr_2(SO_4)_3(OH)_2 \cdot 5\,H_2O$. Bei II können die Messungen zwischen 290 u. 64° absol. wiedergegeben werden durch $\chi \cdot (T + 36{,}0) = 78{,}7 \cdot 10^{-4}$ mit einer Magnetonenzahl $p = 18{,}3$; für I ist $p = 18{,}4$ u. $\Theta = -37$. Bei der Temp. des fl. H_2 gilt $10^6 \cdot \chi = 58{,}7 + 205{,}0/T$. — Cr_2O_3. Probe I, dargestellt durch Erhitzen von $(NH_4)_2Cr_2O_7$, Probe II, dargestellt durch Erhitzen von $Cr(OH)_3$ in H_2-Atmosphäre, verhalten sich verschieden. Bei gewöhnlicher Temp. sind die magnet. Susceptibilitäten annähernd gleich; die Susceptibilität von I wächst mit abnehmender Temp., die von II nimmt zuerst ab, dann zu. Bei N_2-Tempp. ist die Susceptibilität von I etwa doppelt so groß wie die von II. — $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2\,H_2O$. Die Ergebnisse können wiedergegeben werden durch: $\chi \cdot (T + 0{,}40) = 68{,}25 \cdot 10^{-4}$; $p = 18{,}96$; sie sind im Einklang mit der Theorie von van Vleck (C. **1931**. I. 2731).

Für die bas. Sulfate liegt die Magnetonenzahl bei gewöhnlicher Temp. nahe dem theoret. Wert, obgleich der Θ-Wert stark negativ ist. Bei tieferen Tempp. sind die Kurven ähnlich den bei den Salzen von seltenen Erden gefundenen. Vff. vermuten, daß die vierfache Grundschale des Cr-Ions in zwei doppelt entartete Schalen aufgespalten ist, von denen bei H_2-Temp. nur die niedrigste besetzt ist. Der Grund für die Aufspaltung ist nicht klar. Möglicherweise sind auch Cr-Ionen verschiedener Wertigkeiten vorhanden. — Die Oxyde existieren in Übereinstimmung mit Erfahrungen auf anderen Gebieten in verschiedenen Modifikationen. Die Unterschiede mögen in verschiedener homöopolarer Bindung der Cr-Atome begründet sein. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **36**. 168—73. 1933. Communication Leyden Nr. 222e.) Lorenz.

Edmund C. Stoner, *Interatomare Entfernungen und Ferromagnetismus.* Vf. zeigt, daß das Verhältnis R der Abstände benachbarter Atome im Krystall zur Summe der berechneten Effektivradien der Ladungsverteilungen der d-Elektronen, einen entscheidenden Einfluß auf die Größe u. das Vorzeichen des Wechselwirkungsintegrals J_0 hat, wobei von dem Vorzeichen von J_0 das Auftreten von Ferromagnetismus abhängig ist. Für Cr, Mn, Fe, Co u. Ni u. die Legierungen aus je 2 dieser Elemente werden die R-Werte berechnet. J_0 von Fe verhält sich zu dem von Co zu dem von Ni wie 5,0 : 8,3 : 10,5. (Proc. Leeds philos. lit. Soc. 2. 391—96. April 1933. Leeds, Univ., Physics Labb.) L. Engel.

V. Danilow, G. Kurdjumow, E. Pluschnik und **T. Stellezky**, *Ferromagnetismus des trigonalen Fe_2O_3.* Vff. gelang es, durch therm. Behandlung paramagnet. Fe_2O_3-haltige Erze ferromagnet. zu machen. Röntgenograph. Unterss. zeigen, daß das Fe_2O_3 in den Erzen, dem der Ferromagnetismus zugeschrieben wird, nach wie vor trigonal ist. Reines trigonales Fe_2O_3 konnte durch therm. Behandlung nicht ferromagnet. gemacht werden. Die Annahme von trigonalem ferromagnet. Fe_2O_3 steht mit der Heisenbergschen Theorie des Ferromagnetismus im Widerspruch. (Naturwiss. **21**. 177. 24/2. 1933. Dnjepropetrowsk, Physikal.-techn. Inst.) L. Engel.

Herbert Sachse, *Zum Ferromagnetismus des Fe_2O_3.* Vf. wendet sich gegen die Behauptung von Danilow, Kurdjumow, Pluschnik u. Stellezky (vorst. Ref.), trigonales ferromagnet. Fe_2O_3 gefunden zu haben. Derzeit ist nur kub. ferromagnet. Fe_2O_3 bekannt, u. alle Beobachtungen, aus denen auf die Existenz von trigonalem ferromagnet. Fe_2O_3, dessen Existenz auch aus theoret. Gründen unwahrscheinlich ist, geschlossen wurde, konnten auf Verunreinigung mit Fe_3O_4 zurückgeführt werden. (Naturwiss. **21**. 299. 21/4. 1933. Leipzig, Univ., Physikal.-chem. Inst.) L. Engel.

R. L. Steinberger, *Der Ferromagnetismus der Eisen-Nickellegierungen unter hydrostatischem Druck.* (Vgl. C. **1933**. I. 3894.) Bei gut ausgeglühten *Fe-Ni*-Legierungen

mit 0, 20 u. 80% Ni-Geh. sinkt die magnet. Induktion linear mit steigendem hydrostat. Druck. Bei den Legierungen mit 40, 50, 90 u. 100% Ni-Geh. erreicht die magnet. Induktion nach dem Entlasten nicht mehr den Wert, den sie vor dem Anlegen des hydrostat. Druckes hatte. Bei den Legierungen mit 30 u. 60% Ni-Geh. nimmt die Geschwindigkeit der Abnahme der magnet. Induktion mit steigendem hydrostat. Druck ab. Die Legierung mit 30% Ni-Geh. konnte durch Anlegen von hydrostat. Druck unmagnet. gemacht werden. (Physic. Rev. [2] **43**. 502. 15/3. 1933. Harvard Univ.) L. Eng.

A. W. Foster, *Einige Messungen über die Thermokräfte von Nickel und Nickel-Chromlegierungen in der Nähe des Curie-Punktes.* Vf. mißt die Thermokräfte von Ni u. Ni—Cr-Legierungen mit 1 u. 2% Cr-Geh. gegen Cu im Temp.-Bereich von ca. 150—400°. Es ergibt sich, daß der Sprung der spezif. Wärme der Elektronen beim Curie-Punkt im Ni durch einen geringen Cr-Geh. sehr stark herabgesetzt wird. (Proc. Leeds philos. lit. Soc. **2**. 401—05. April 1933. Leeds, Univ., Physics Lab.) L. Engel.

A. W. Stepanow, *Über den Zusammenhang der Deformationsarbeit mit der Schmelzwärme.* Schmid u. Mitarbeiter haben an Krystallen von Mg, Zn, Cd festgestellt, daß die dem Krystall im Momente des Zerreißens zugeführte Deformationsarbeit eine gewisse, den Stoff kennzeichnende konstante Größe ist (vgl. C. **1931**. II. 3253). Der physikal. Sinn dieser Tatsache blieb ungeklärt. — Vf. hat gefunden, daß diese einem Gramm zugeführte Deformationsarbeit P die folgende Beziehung für alle 3 Metalle befriedigt: $\varrho\ P/q = 0{,}19$. ϱ = D. u. q = Schmelzwärme in cal/g. Angaben für andere Stoffe stehen nicht zur Verfügung, deshalb läßt sich nicht prüfen, ob die Gleichung allgemeine Gültigkeit hat. Anscheinend widerspricht aber eine Anwendung der Beziehung auf andere Metalle mit demselben Gitter nicht ihren mechan. Eigg. — Die Deformationsarbeit (eine die Plastizität des Materials bestimmende Größe) ergibt sich also aus der Schmelzwärme, die durch die Bindungskräfte des Gitters bestimmt wird. Bei der plast. Deformation führt die Deformationsarbeit durch die Translation zur Zerstörung des Gitters. Die deformierende Schubspannung zerstört das Gitter im Gebiet des Gleitbandes, wozu die Deformationsarbeit verbraucht wird. Nach einem bestimmten Zerstörungsgrade, wenn dieser noch nicht zum Zerreißen geführt hat, hört das Gleiten auf, das Gitter wird rekonstruiert (wobei es in einen Gleichgewichtszustand kommt), u. die bei der Rekonstruktion freiwerdende Energie dient zur Erwärmung der Probe. — Das Zerreißen tritt dann auf, wenn die Deformationsenergie, die auf der Gleitfläche frei wird, eine bestimmte krit. Größe erreicht, d. h. bei einem gewissen Grade der Gitterzerstörung. Man ersieht gleichzeitig, daß die Größe der Zerreißkraft eine Funktion der Vers.-Bedingungen ist. — Die oben genannte Gleichung ergibt eine Abhängigkeit der mechan. Eigg. von der Ordnungszahl des Elementes. — Es ist wahrscheinlich, daß sich die Beziehung auch auf Krystalle mit einem anderen Krystallgitter erweitern lassen muß, die Anwesenheit mehrerer Systeme kann aber dieses Gesetz verzerren. Für sek. Gleitflächen ist das Gesetz ungültig, wie an den Krystallen mit flächenzentriert-kub. Gitter (Al, Cu, Au, Ag) zu ersehen ist. (Physik. Z. Sowjetunion **2**. 537—40. 1932. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst.) Skaliks.

J. Dahmlos und **G. Jung**, *Spezifische Wärme, Schmelzpunkt und Schmelzwärme von Fluorwasserstoff.* Vff. messen mit 1 u. $^1/_2$ Mol HF die spezif. Wärme zwischen 98° K bis Zimmertemp. nach dem üblichen Nernstschen Verf., wobei Heiz- u. Widerstandsdraht getrennt sind. Für tiefere Tempp. vgl. die mit dem gleichen Präparat angestellten Messungen von Clusius, Hiller u. Vaughen (C. **1930**. II. 1047). Trotz Einbau von wärmeverteilenden Ag-Blechen in das Ag-Calorimeter treten große Streuungen auf, die aber nicht erkennen lassen, ob bei ca. 85, 118 u. 167° K Umwandlungen des festen HF auftreten; eine merkliche Umwandlungswärme konnte nicht konstatiert werden. F. —83,01°. Schmelzwärme 1094 ± 13 cal pro 20 g HF. Molare Schmelzwärme in cal: abs. F. = 5,7 (für W. 5,3, für die anderen Halogenwasserstoffe hingegen ca. 3,4). Das Mol.-Gew. beim F. ist ca. 74, die wahre *molare Gefrierpunktserniedrigung* aus $d\,p/d\,t \cdot R\,T^2$/wahre molare Schmelzwärme (= 4,05 kcal) = 1,80. (Z. physik. Chem. Abt. B. **21**. 317—22. Mai 1933. Greifswald, Chem. Inst., phys.-chem. Abt.) W. A. Roth.

P. W. Bridgman, *Die Druck-Volumen-Temperaturbeziehungen von fünfzehn Flüssigkeiten.* (Vgl. C. **1932**. I. 1995.) Untersucht werden: *Triäthanolamin*; sehr zäh, F. 17 bis 19°; D. bei 26,2° 1,142. — *n-Propylchlorid*; D. bei 24° 0,8839. — *n-Propylbromid*; D. bei 25° 1,3337. — *n-Propyljodid*; D. bei 24,5° 1,7303. — *n-Butylchlorid*; D. bei 25° 0,8796. — *n-Butylbromid*; D. bei 25° 1,2685. — *n-Butyljodid*; D. bei 24,5° 1,6043. — *n-Amylchlorid*; D. bei 25° 0,8872. — *n-Amylbromid*; D. bei 24,5° 1,2616. — *n-Amyl-*

jodid; D. bei 24,5° 1,5287. — *Oktanol-3*; D. bei 22,2° 0,8177, $n_D^{25} = 1,4251$. — *2-Methylheptanol-3*; D. bei 22,2° 0,8211, $n_D^{25} = 1,4255$. — *2-Methylheptanol-5*; D. bei 24,4° 0,8147, $n_D^{25} = 1,4112$. — *3-Methylheptanol-1*; D. bei 22,2° 0,8265, $n_D^{25} = 1,4304$. — *3-Methylheptanol-4*; D. bei 22,2° 0,8272, $n_D^{25} = 1,4286$. — Außerdem werden Daten über die Ausdehnung zwischen 0 u. 50° gegeben. Die Kompressibilität des Triäthanolamins ist um 50% größer als die des Glycerins, etwa so groß wie die des Äthylenglykols; das Glycerin bleibt die unkompressibelste Fl. — Der Einfluß der OH-Gruppe ist aber trotz der Kompliziertheit des Moleküls deutlich. — Die Einführung eines Halogenatoms verringert die Kompressibilität merklich, ungefähr ebenso stark wie eine OH-Gruppe. Bei gemeinsamem Halogenatom sinkt die Kompressibilität mit steigendem Mol.-Gew., bei gemeinsamer Alkylgruppe mit steigendem At.-Gew. des Halogens. Die Abnahme der therm. Ausdehnung mit steigendem Druck ist bei den Alkylhalogenen nicht so stark, wie früher bei anderen Körperklassen gefunden wurde. Es treten gelegentlich Unregelmäßigkeiten auf. Die Zunahme des Mol.-Vol. durch Einführung einer CH_2-Gruppe sinkt mit steigendem Druck deutlich; bei 50° u. 12000 at ist das Vol. der CH_2-Gruppe 0,72—0,75 des Vol. bei 1 at. Die mittlere Kompressibilität der Gruppe ist also ungefähr die gleiche wie die des ganzen Moleküls. Die Bromide verhalten sich etwas anders als die anderen Halogenide. Die Kompressibilität des Cl sinkt mit steigendem Druck anfangs sehr rasch ab, die des J bleibt stets etwa gleich, die des Br steht dazwischen. Die Voll. von Cl u. von Br unterscheiden sich weniger als die von Br u. J. Die Verhältnisse liegen hier anders als in festen Stoffen nach der Röntgen-Analyse. — Die Voll. der 5 untersuchten Oktanole sind bei allen Drucken etwa gleich, die kleinen Unterschiede gleichen sich mit steigendem Druck immer mehr aus. Die Oktanole sind weniger kompressibel als Oktan. (Vgl. auch nachst. Ref.) (Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **68**. 1—25. März 1933. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Res. Lab. of Physics.) W. A. Roth.

P. W. Bridgman, *Kompressibilitäten und Druckkoeffizienten des Widerstandes von Elementen, Verbindungen und Legierungen; viele von diesen sind anomal.* (Vgl. vorst. Ref.) Von dem reichen Inhalt der die Resultate mehrerer Jahre wiedergebenden Arbeit kann nur das Wichtigste aufgeführt werden. Die vielen beobachteten Anomalien lassen sich nicht auf gleiche Weise erklären. — *Niob* wird bei 30 u. 75° untersucht; es ist etwas weniger kompressibel als Fe; der spezif. Widerstand ist hoch, der Temp.-Koeff. klein, der Druckkoeff. n., etwa wie bei Co. — *Rhodium.* Der Ausdehnungskoeff. bei 1 at wird bestimmt. Das neue Material ist reiner als das früher untersuchte. — *Ruthenium.* Hexagonal, also kompliziertere Resultate. Die mittlere Kompressibilität ist etwas kleiner als die von Rh. Der Druckkoeff. des Widerstandes ändert sich mit der Temp. stark. — *Chrom.* Sehr rein. Messung des Widerstandes zwischen —40 u. +75°. Komplizierte Kompressibilitätsverhältnisse bei höheren Tempp., bei tiefen regelmäßigen Abweichungen von der Linearität. Kompressibilität bei hohen Tempp. kleiner, bei der tiefen größer als bei Fe. — Der Widerstand unter Druck wird in einem Pentanbad bis —78,5° gemessen. Die Änderung des Widerstandes mit der Temp. bei 1 at ist bei ca. 0° abnorm. Keine Hysteresis. Ähnliches gilt von den Druckkoeff. bei konstanter Temp. Die Kurven schneiden sich, also existieren Gebiete mit negativen Koeff., wie bei 1 at. Es handelt sich um innere Umwandlungen, die bisher an unreinem Material nicht beobachtbar waren. — *Arsen.* Mit großer Mühe werden Einkrystalle dargestellt (vgl. Original). Kompressibilität abnorm, namentlich senkrecht zur Achse. Die Resultate sind nicht immer reproduzierbar, Hysteresis tritt öfter, aber nicht immer auf. Auch der Druckeinfluß auf den Widerstand ist kompliziert. Alle Eigg. sind in den verschiedenen Richtungen sehr verschieden. Neben Alterungserscheinungen treten auch nach längerer Anpassung Knicke in den Kurven auf. — *Beryllium* zeigt Hysteresis. Die Ausdehnung in den beiden Richtungen der hexagonalen Krystalle ist wenig verschieden.

Gulnlactose. Orthorhomb. Unters. in allen drei Richtungen. — *Rhamnose.* Monoklin. — *Rohrzucker.* Unters. in allen vier Richtungen. — *$MnCl_2$.* Hexagonal. — *$ZnCl_2$.* Hexagonal. — Synthet. *Saphir* ($= \alpha$-Al_2O_3). Parallel zur Achse zeigt die Kompressibilität abrupte Abweichungen von der Linearität. Senkrecht zur Achse verhält sich der Krystall fast regelmäßig. Meist haben die künstlichen Saphire starke innere Spannung. — *Cu_5Cd_8*, kub., zeigt ganz kompliziertes Verh.: vollkommen zickzackförmige Kurve für die Abweichung der Kompression vom linearen Verlauf. Kompressibilität etwa $^2/_3$ von dem nach der Mischungsregel berechneten Wert. — Die Unters. der Kompressibilität von *Legierungen* ist aussichtsvoll, um sonst nicht faßbare innere

Veränderungen zu konstatieren. Untersucht werden *Au-Ag*-Legierungen. Eine solche mit 75% Au zeigt bei 8000 at eine starke Diskontinuität in der Kompressibilität, während der viel weniger genau meßbare Druckkoeff. des Widerstandes unregelmäßig ist, aber keine Diskontinuität aufweist. Ähnlich verhält sich eine Legierung mit 50% Au, während eine solche mit 25% Au sich etwa so unregelmäßig verhält wie die Verb. Cu_5Cd_8 (Zickzackkurve von $d\,l/l_0$). — Drei *Co-Fe-W*-Legierungen werden untersucht. Eine davon zeigte zwar magnet. Unregelmäßigkeiten, aber die Kompressibilitätskurve verlief n. Eine 10% *W*, 90% *Fe* enthaltende Legierung zeigt bei 75° u. Drucken unter 8000 at Hysteresis, unter anderen Bedingungen nicht; Tempern verschiebt nur den Druckbereich. Bei 20% W, 80% Fe zeigen nur die getemperten Stücke Hysteresis, bei 30% W tritt bei 75° u. kleinen Drucken ein deutlicher Sprung in $d\,l/l_0$ auf, der durch Tempern verschwindet, während Hysteresis eintritt. *Co-W*-Legierungen zeigen unregelmäßiges Verh. (Sprünge, Diskontinuitäten, Zickzackkurven).

Die Verhältnisse werden thermodynam. behandelt. Die verschiedenen Möglichkeiten, wie sich die Diskontinuität in isothermen p—v-Kurven mit $d\,T$ verschiebt, werden dargestellt. Die Kompressibilität kann mit steigendem Druck fallen oder (seltener) steigen. Meist wandert die Diskontinuität mit steigender Temp. zu höheren Drucken, seltener tritt das Gegenteil ein. — Da es sich nicht um Diskontinuitäten im Vol., sondern um solche von $d\,V/d\,p$ handelt, verteilt sich die innere Umwandlung über ein größeres Druck- u. Temp.-Gebiet; Änderungen im Krystallgitter fallen als Erklärung aus (vgl. NH_4Cl, wo die abnorme Vol.-Änderung im Röntgendiagramm nicht bemerkbar ist). Bei Ggw. von Verunreinigungen können Phasenveränderungen über ein großes Intervall verteilt sein, dann müßte aber Hysteresis auftreten, was bei den untersuchten Legierungen nicht immer der Fall ist. Die Fe-W-Legierungen zeigen stets Hysteresis, aber die Erscheinungen sind so verschieden, daß die kaum durch ein u. dieselbe Erscheinung zu erklären sind. Das Fe-W-Phasendiagramm ist wahrscheinlich komplizierter, als man annimmt. Wo Diskontinuität ohne Hysteresis auftritt, müssen innere Änderungen der Strukturelemente (wie nach Pauling bei NH_4Cl) die Ursache sein. (Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **68**. 27—93. März 1933. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Res. Lab. of Physics.) W. A. Roth.

L. F. Broadway und **Ronald G. J. Fraser**, *Der Dampfdruck von trans-Dijodäthylen.* *F.* des trans-Dijodäthylens 72°. Der Dampfdruck wird zwischen —8 u. +20° nach der Knudsen-Methode bestimmt (Genauigkeit 2%). Der Dampf wird auf einer mit fl. Luft gekühlten Fläche kondensiert. $\log p_{mm} = 5{,}86 - 2130/T$. Latente *Sublimationswärme* 9,72 kcal. (J. chem. Soc. London **1933**. 429—30. April. Cambridge, Imp. chem. Industries, Lab. of phys. Chem.) W. A. Roth.

P. E. Verkade und **J. Coops jr.**, *Alternationen in den Eigenschaften der n-Monoalkylmalonsäuren. Einige Bemerkungen zu den Ansichten von Malkin über die Alternationserscheinungen.* Die FF. u. Löslichkeiten der Säuren sind C. **1930**. II. 2498 behandelt worden. Nach Coster u. van der Ziel (C. **1932**. II. 2809) tritt von der Hexylmalonsäure an ein deutliches Alternieren der Gitterkonstanten auf, das bei den niederen Gliedern fehlt. — Vff. geben die *molaren Verbrennungswärmen* bei 19,5° u. konstantem Druck (i. vac.) an: *Malonsäure* 206,4, *Äthylmalonsäure* 518,6, *n-Propylmalonsäure*, 675,2, *n-Butylmalonsäure* 830,2, *n-Amylmalonsäure* 986,6, *n-Hexylmalonsäure* 1142,1, *n-Heptylmalonsäure* 1297,7, *n-Oktylmalonsäure* 1452,8, *n-Nonylmalonsäure* 1608,1, *n-Decylmalonsäure* 1763,4, *n-Undecylmalonsäure* 1918,6, *n-Dodecylmalonsäure* 2073,4 *n-Tridecylmalonsäure* 2228,8, *n-Tetradecylmalonsäure* 2384,1 kcal. Bis $n = 5$ zeigen die Verbrennungswärmen eine schwache ungerade Alternation für die CH_2-Gruppe; von $n = 6$ an (n-Hexylmalonsäure) liegt keine die Versuchsfehler übersteigende Alternation vor. Die Löslichkeiten in W. u. Bzl. zeigen bei $n = 5$ ein deutliches Maximum, die FF. ein ganz deutliches Minimum, wobei allerdings unsicher ist, ob nicht bis zum F. eine Umwandlung eintritt. Bis $n = 5$ besitzen die Verbb. nach der Ansicht der Vff. eine senkrechte Kette. Die Löslichkeiten in W., in Bzl., die FF. u. die Energieinhalte alternieren: die geraden Säuren haben den kleineren Energieinhalt, die kleinere Löslichkeit u. den höheren F. In den höheren Gliedern sind die Methylengruppen gegen die Endgruppen geneigt, u. zwar um 63,5° bei den geraden, um 61,5° bei den ungeraden Säuren. Die Säuren mit den Gruppen CH_3 u. $—CH(COOH)_2$ in cis-Stellung besitzen das verhältnismäßig größere Mol.-Vol., die kleinere Löslichkeit in Bzl. (nicht in W.) u. den höheren F. In anderen homologen Reihen kann das Bild anders sein. Alternationen treten nur bei krystallinen Stoffen auf. Die Ansichten von Malkin (C. **1931**. I. 1590) werden diskutiert, daß Alternation durch einen Einfluß geneigter Ketten zu

erklären ist, während bei Ggw. von senkrechten Ketten keine Alternation aufträte (Gegenbeispiel s. o.). Tatsächlich treten in manchen Eigg. Alternationen auf, wo sie nach Malkin fehlen sollten, während andere Eigg. keine Alternation zeigen. Möglicherweise sind die Querschnitte der Moll. verschieden, wenn die Endgruppen in cis- oder in trans-Stellung stehen; alsdann werden Mol., Vol. u. F. alternieren, auch wenn die geraden u. die ungeraden Glieder der Reihe eine senkrechte Kette besitzen. Ferner werden namentlich in den niederen Gliedern einer Reihe die Endgruppen einen merklichen Einfluß aufeinander ausüben, aber in cis- u. trans-Stellung einen verschiedenen. Den Einfluß der Endglieder vernachlässigt Malkin ganz. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **36**. 76—87. 1933. Rotterdam, Niederl. Handelshochsch.) W. A. Ro.

H. v. Wartenberg und **H. Schütza**, *Die Verbrennungswärme des Cyans.* Zum App. vgl. C. **1932**. II. 3371 (HCl). Die Werte von Thomsen u. Berthelot sind wegen der nicht berücksichtigten NO-Bldg. unsicher. Verbrannt wird das Gas mit einem etwas feuchten Luft-O_2-Gemisch 1 : 1, die verbrannte Menge durch Rückwägung des verflüssigten Gases bestimmt. Das gebildete NO wird in Vorvorss. bestimmt [3,4% des $(CN)_2$]. Als Bildungswärme wird — 44 Kcal angenommen. CO trat nicht auf. Das Dicyan wird aus trockenem $Hg(CN)_2$ dargestellt u. mit $AgNO_3$-Lsg. von HCN gereinigt. Aus drei Versuchsreihen folgt die Verbrennungswärme 261,3 ± 0,2 kcal, die *Bildungswärme* aus N_2 u. β-Graphit —72,8 ± 0,2 kcal. (Z. physik. Chem. Abt. A. **164**. 386—88. 1933. Danzig, Techn. Hochsch., phys.-chem. Inst.) W. A. Roth.

W. T. David und **R. M. Parkinson**, *Strahlung bei Gasexplosionen.* Vff. untersuchen mittels Bolometer die Strahlung bei Explosionen der Gemische von Luft mit CO, H_2, CO + H_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4. Die gesamte Strahlung, die während der Explosion u. der darauffolgenden Abkühlung emittiert wird, ist bei CO-Luftgemisch größer als bei H_2-Luftgemisch gleicher Konz. In CO + H_2-Luftgemischen verschiedener Zus. nimmt die gesamte Strahlung mit steigendem H_2-Geh. ab. Die Gemische von Luft mit CO u. mit CO + H_2 hoher CO-Konz. bleiben längere Zeiten auf Strahlungstemp. als die Gemische mit H_2 oder mit CO + H_2 niedrigen CO-Geh. Die Tatsache, daß die Emissionsgeschwindigkeit bei H_2-Luftexplosionen größer als bei CO-Luftexplosionen ist, ist nicht leicht zu erklären, da nicht anzunehmen ist, daß das W.-Mol. unter diesen Bedingungen stärker strahlt als das CO_2-Mol. Vff. vermuten, daß der Unterschied durch größere Temp.-Differenzen in H_2-Luftgemischen während der Abkühlungsperiode bedingt ist. Verss., bei denen durch energ. Rührung Temp.-Ausgleich erzielt wird, ergeben keine Änderung im Verh. Die Ergebnisse an KW-stoff-Luftgemischen ähneln denen an CO + H_2-Gemischen geeigneter Zus. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **15**. 177—92. Jan. 1933.) Lorenz.

Wolf Johannes Müller, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung. Berlin: Verl. Chemie [Komm.: Haessel Comm.-Gesch., Leipzig] 1933. (102 S.) gr. 8°. nn M. 6.—; Lw. nn M. 7.—.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

N. R. Dhar und **R. N. Mittra**, *Einige physikalische Eigenschaften konzentrierter Hydroxydsole.* Konz. Cr_2O_3-, Fe_2O_3- u. Al_2O_3-Sole werden nach der Methode von Weiser durch Fällung der Hydroxyde, Peptisation mit Eg. u. anschließender Heißdialyse hergestellt. Die Konz. nach der Dialyse beträgt 12,7, 8,1 u. 3,8%. Koagulationsverss. zeigen die zu erwartenden Ergebnisse, daß höherwertige Anionen eine stärker koagulierende Wrkg. ausüben, u. daß nichtdialysierte Sole weniger empfindlich dagegen als dialysierte sind. — Mit wachsender Verdünnung dissoziiert die Essigsäure u. erhöht mit Zunahme an H-Ionen die Stabilität der Lsg. Während der Koagulation kommt es, je nach der Konz. des Koagulators, zu mehr oder weniger schneller Bldg. period. Ndd. Mit fortschreitender Dialyse nimmt die Viscosität in logarithm. Anstiege zu, gegebenenfalls bis zur Gelkonsistenz. Die viscosen Lsgg. können zur Trockne eingedampft u. die Trockenrückstände zu klaren Solen peptisiert werden. (Bull. Acad. Sci. Agra Oudh Allahabad **1**. 60—64. 1931/32. Allahabad, Univ., Chem. Abt.) Rogowski.

S. E. Sheppard und **R. C. Houck**, *Die Struktur von Gelatinesolen und -gelen.* Teil V. *Das Unlöslichwerden der Gelatine durch Hitze.* (IV. vgl. C. **1932**. II. 2436; vgl. auch C. **1933**. I. 3950.) Gelatine verliert bei längerem Erhitzen auf Tempp. zwischen 90 u. 116° das Vermögen, in k. W. zu quellen u. sich in w. W. zu lösen. Die Geschwindigkeit des Unlöslichwerdens bei einer bestimmten Temp. wird gemessen durch die Abnahme des aus einer Phosphatpufferlsg. vom p_H = 4,95 (isoelektr. Punkt)

bei 15° aufgenommenen W.; die Rk. ist von termolekularer Ordnung, ein Grenzwert wird erst nach einer Erhitzungsdauer von 2 Monaten erreicht. Die termolekulare Konstante K nimmt stark zu mit steigender Temp., aus ihrem Temp.-Koeff. wird nach der Gleichung $d \ln K/dt = Q/RT^2$ das „krit. Inkrement des Unlöslichwerdens", Q, zu 23160 cal berechnet. — Das Unlöslichwerden durch ultraviolettes Licht folgt demselben Rk.-Verlauf, aber die Rk.-Geschwindigkeit ist größer als die durch Erhitzen selbst bei der höchsten Temp. (116°) erzielte. — Die unl. gewordene Gelatine hat ähnliche Eigg. wie Kollagen: sie hat das gleiche W.-Aufnahmevermögen u. läßt sich durch Extraktion mit h. W. in Gelatine umwandeln. Sie hat aber nicht das Röntgendiagramm u. die opt. Doppelbrechung des Kollagens. Gestreckte u. getrocknete Gelatine dagegen zeigt opt. Anisotropie u. gibt das Röntgendiagramm des Kollagens; nach dem Erhitzen bis zum Unlöslichwerden hat das erhaltene Prod. alle physikal. Eigg. des Kollagens. Aus diesen Ergebnissen schließen die Vff., daß die Umwandlung des Kollagens zu Gelatine in der hydrolyt. Spaltung bestimmter chem. Verkettungen zwischen einzelnen Stellen der langen Kettenmoleküle des Kollagens besteht. Diese Verkettungen bedingen die Unlöslichkeit u. die geringe Quellung; Vff. versuchen, sie näher chem. zu kennzeichnen. (J. physic. Chem. **36**. 2885—2900. 1932. Rochester, N. Y.) Erbe.

S. Ghosh und **N. R. Dhar**, *Sensibilisierung von Zinnsäure- durch Kieselsäuresole.* Bei Vermischung eines gegen Elektrolyte — insbesondere schon einwertige Kationen — empfindlichen Zinnsäuresols mit einem dagegen unempfindlichen Kieselsäuresol erhält man Lsgg., die auf Zusatz weit geringerer Mengen Elektrolyt koagulieren als eine der Komponenten. Durch geeignete Mischungsverhältnisse läßt sich die Empfindlichkeit u. damit das p_H der Mischung abstufen. Die größte Empfindlichkeit liegt bei $p_H = 7{,}10$, bei Anwesenheit von mehr Kieselsäuresol beginnt die Mischung wieder stabiler zu werden. Dies Verh. läßt sich so erklären, daß die im Kieselsäuresol vorhandene freie Kieselsäure an den Zinnsäuremicellen adsorbiert u. ihre H-Ionen von den OH-Ionen der Zinnsäure neutralisiert werden. (Bull. Acad. Sci. Agra Oudh Allahabad **1**. 39—42. 1931/32. Allahabad, Univ., Chem. Lab.) Rogowski.

Mata Prasad und **M. V. Nabar**, *Der Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Koagulation von verschieden stark dialysierten Cerhydroxydsolen.* Zusatz von Alkoholen macht Cerhydroxydsole empfindlicher gegen koagulierende Elektrolyte. Die größte Wrkg. in diesem Sinne übt Methylalkohol aus, bei den höheren läßt sie mit wachsender Zahl der C-Atome nach. Schützend wirkt Rohrzucker, weniger gut Glucose. Die sensibilisierende wie die Schutzwrkg. sind um so größer, je größer die Reinheit der Sole ist. (J. Indian chem. Soc. **10**. 53—56. Jan. 1933. Bombay, Königl. Akad. d. Wiss., Chem. Lab.) Rogowski.

Satyeshwar Ghosh, *Hysteresiserscheinungen bei der Sol-Gel-Umwandlung von Agarsol.* Anschließend an frühere Viscositätsmessungen bei Agarsolen (C. **1931**. I. 1581) bestimmt Vf. die Zeiten, die bis zum Schmelzen bzw. Erstarren von Gelen bzw. Solen bei verschiedenen Tempp. u. Konzz. verstreichen. Die sich so ergebende Kurve für die Hysteresis — d. s. also die Unterschiede zwischen F. u. E. — ist den bei Seifen- u. Gelatinelsgg. gefundenen ähnlich, nur sind die Beträge höher, was seinerseits wieder mit den Befunden bei Viscositätsmessungen parallel läuft. Auch die Tatsache, daß die Hysteresis durch Reiben des Sols oder Impfen mit einem fertigen Gel merklich abgekürzt wird, fügt sich gut in das Bild ein, das sich der Vf. bisher (l. c.) von dem Mechanismus der Sol-Gelumwandlung gemacht hat. (Bull. Acad. Sci. Agra Oudh Allahabad **1**. 12—18. 1931/32. Allahabad, Univ., Chem. Lab.) Rogowski.

Harold A. Abramson, *Elektrokinetische Erscheinungen.* VI. *Beziehung zwischen elektrischer Beweglichkeit, Ladung und Titration von Proteinen.* (V. vgl. C. **1932**. II. 3067.) Durch Kombination der Theorien von Smoluchowski, Debye u. Hückel u. Henry ergibt sich unter gewissen Annahmen, daß in Lsgg. mit gleicher Ionenstärke die Beweglichkeit desselben Proteins bei verschiedener H'-Aktivität der Anzahl der gebundenen H'-(OH')-Ionen proportional sein soll. Eigene Daten u. Daten von Fiselius (Dissertation, Upsala 1930) bestätigen die Regel für *Eialbumin, Serumalbumin,* deaminierte *Gelatine,* Gelatine u. *Casein.* Die Titrationskurven von *Bence-Jones-Protein, R-Phycoerythrin* u. *C-Phycocyan* werden aus den Beweglichkeiten vorausgesagt. Die Tatsache, daß nicht nur die isoelektr. Punkte, sondern auch die absol. Beweglichkeiten von Quarzteilchen, die mit Serumalbumin oder Eialbumin bedeckt sind, mit den Beweglichkeiten für die gel. Proteine fast ident. sind, zeigt, daß auch nach der Adsorption prakt. alle polaren Gruppen der Proteinmoll. zur Verfügung stehen. Die scheinbare Dissoziationskonstante kann bei der Absorption an Quarz prakt. unverändert

bleiben, das Massenwirkungsgesetz gilt auch an der Phasengrenze. Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf die Wrkg. von Immunsera u. die Aktivität adsorbierter Enzyme. (J. gen. Physiol. **15**. 575—603. 1932. Cambridge, Harvard Univ.) Krüger.

Harold A. Abramson und **E. B. Grossman**, *Elektrokinetische Erscheinungen.* VII. *Beziehung zwischen elektrischer Beweglichkeit, Ladung, Titrationskurve und optischer Drehung von Proteinen.* (VI. vgl. vorst. Ref.) Die Beziehung zwischen spezif. Drehung, Beweglichkeit u. osmot. Druck in Abhängigkeit vom p_H u. der Titrationskurve wird für *Eialbumin, Gliadin* u. *Gelatine* diskutiert. Wahrscheinlich ist die Änderung der spezif. Drehung mit p_H der Proteinlsgg. der Änderung der Ladung proportional. (J. gen. Physiol. **15**. 605—10. 1932. Cambridge, Harvard Univ.) Krüger.

Harold A. Abramson, *Elektrokinetische Erscheinungen.* VIII. *Oberflächenleitfähigkeit von Cellulose und die Theorie von Smoluchowski.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Auswertung der Daten von Briggs (C. **1928**. II. 81) u. Bull u. Gortner (C. **1931**. I. 1889) ergibt, daß die allgemeinen Veränderungen von $(K_s - K)$ u. ζ bei Berücksichtigung der Dicke der Doppelschicht auf Grund der Beziehung von Debye u. Hückel mit der Theorie von Smoluchowski nicht unvereinbar sind, daß aber die Theorie unzureichend ist. (J. physic. Chem. **36**. 2141—44. Aug. 1932. New York, Columbia Univ.) Krüger.

Vl. Vlassopoulos, *Über die Verteilung der elektrischen Ladungen im Eiweißmolekül.* (Vgl. Vlassopoulos u. Blank, C. **1931**. II. 1992.) Im Gegensatz zu Marinesco (C. **1931**. I. 3219) wurde gefunden, daß die DE. reiner *Hämoglobin*lsgg. von der des W. nicht zu unterscheiden ist. Bei Säure- u. Laugenzusatz ergaben sich DE.-Werte, deren Abweichung von der DE. des W. außerhalb der Fehlergrenzen zu liegen scheint. Ob es sich um eine Änderung der elektr. Symmetrie des Mol. handelt oder ob noch andere Erscheinungen mitspielen, war nicht festzustellen. (Praktika **7**. 50—53. 1932.) Hellr.

J. Loiseleur und **L. Velluz**, *Herstellung und Eigenschaften von Protein-Cellulosemembranen.* Durch Verdampfen gemischter Lsgg. von Celluloseacetat u. Proteinen (Casein, Gelatine, Ovalbumin) in HCOOH, CH_3COOH oder HCOOH-Aceton werden Membrane erhalten, in denen das Protein homogen verteilt ist. Das Adsorptionsvermögen der Proteine in der Membran bleibt erhalten. Casein-Cellulose- u. Ovalbumin-Cellulosemembrane adsorbieren Farbstoffe u. Elektrolyte um so stärker, je höher der Proteingeh. ist (5—50%); Gelatine-Cellulosemembrane adsorbieren nicht. (Bull. Soc. Chim. biol. **14**. 1210—17. 1932.) Lorenz.

T. Alty, *Die Diffusion von einatomigen Gasen durch Quarzglas.* Die experimentellen Daten der Literatur sind mit der Annahme vereinbar, daß die Diffusion inerter Gase durch Quarzglas durch das Hindurchtreten adsorbierter Atome durch enge Risse bedingt ist, wobei es scheint, daß die Atome direkt aus dem Gasraum in die Risse eintreten, ohne vorher an der Quarzoberfläche adsorbiert gewesen zu sein. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **15**. 1035—48. 1/5. 1933. Canada, Univ. of Saskatchewan.) L. Engel.

Ichiro Sakurada, *Über die Viscosität lyophiler Kolloide.* I. u. II. Mitt. Die Beziehungen zwischen den Gleichungen von Einstein, Fikentscher u. Mark, Arrhenius, Fikentscher, Baker für die Abhängigkeit der Viscosität von der Konz. werden hergeleitet. — An Hand der Daten von Fikentscher u. Mark für Lsgg. von niedrigviscoser *Nitrocellulose* in Butylacetat wird gezeigt, daß $\log \eta/c$ bei sämtlichen untersuchten Konzz., η_{sp}/c nur bei den kleineren Konzz. konstant ist; bei den höher viscosen Nitrocellulosen versagen die Arrheniussche u. die Fikentscher-Markschе Formel, die Formel von Baker bleibt gültig. — Berechnung des spezif. Vol. f (Vol., das 1 g starre, kugelförmige Kolloidteilchen besitzen muß, um dieselbe Viscosität bei derselben Konz. zu zeigen) der gel. Nitrocelluloseteilchen nach den verschiedenen Gleichungen ergibt sehr gute Übereinstimmung. Die f-Werte werden ferner für Lsgg. von Nitrocellulose in verschiedenen Lösungsmm. (Daten von Baker) u. für *Cellit*fraktionen berechnet. — Das Mol.-Gew. im Sinne von Staudinger kann aus den Konstanten der Bakerschen Gleichung gefunden werden: $K_m = K \cdot a \cdot M$, wobei M bei niedrigen Gliedern der polymerhomologen Reihe zu ermitteln ist. Das so für *Polystyrol*präparate berechnete Durchschnitts-Mol.-Gew. ist 40—50% höher als die nach Staudinger aus $K_{cm} = M \cdot K_c$ gefundenen Werte. Im untersuchten Konz.-Bereich ist die Bakersche Formel gültig, $\log \eta/c$ fällt dagegen mit steigender Konz. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **35**. 445B—53. Okt. 1932. Kioto, Inst. of Phys. and Chem. Res.) Krüger.

Elmer O. Kraemer und **Frank J. van Natta**, *Viscosität und Molekulargewicht polymerer Substanzen.* An einer Reihe von Polymeren des gleichen Grundmol. soll die Abhängigkeit der Viscosität vom Mol.-Gew. experimentell klargestellt werden. Als

Versuchsmaterial wird $HO(CH_2)_9COOH$ verwendet. Daraus erhält man durch Erhitzen bei verschiedenen Tempp. u. Drucken Polymere der Zus. $HO[(CH_2)_9COO]_xH$. Die Polymerisationsprodd. wurden durch fraktioniertes Krystallisieren auf möglichst einheitliche Zus. gebracht. Zur Best. der Mol.-Geww. wurden die Polymeren in A + $CHCl_3$ gel. u. mit *alkoh. KOH* titriert. Die so bestimmte Acidität ist ein Maß für das Mol.-Gew., da bei der Polymerisation nur die endständige Carboxylgruppe erhalten bleibt. Zur Kontrolle wurden bei den niedrigen Polymeren Messungen der Siedepunktserhöhungen ausgeführt. Bei den höchsten Polymeren wurde das Mol.-Gew. aus dem Sedimentationsgleichgewicht in der Ultrazentrifuge bestimmt; dabei zeigten sich geringe Diskrepanzen (titrimetr. 25 000, in der Ultrazentrifuge 27 000), die durch die Inhomogenität der Mol.-Geww. in dem Polymerisationsprod. verursacht sein dürften. — Viscositätsmessungen werden an Lsgg. der Polymeren in $(CHCl_2)_2$ ausgeführt; zur Durchführung der Messungen wird ein Viscosimeter nach Bingham verwendet. Eine Schubspannungsabhängigkeit der Viscosität wird nur in den höchstkonz. Lsgg. der höchsten Polymere gefunden u. ist auch da so gering, daß sie vernachlässigt werden konnte. Die relative Viscosität der Lsgg. η/η_0 hatte bei 25° u. bei 50° nahezu denselben Wert. — In den verdünntesten Lsgg. ist durchwegs $(\eta/\eta_0 - 1)$ der Konz. c proportional. Zur Diskussion der Messungsergebnisse stellen Vff. in einem Diagramm $(\eta/\eta_0 - 1)/c$ als Funktion des Mol.-Gew. dar. Das Diagramm ist eine mäßig gekrümmte ansteigende Kurve; die Kurve kann bei mittleren Mol.-Geww. zwar durch eine Gerade approximiert werden, die Gerade würde aber nicht in den Nullpunkt einmünden. Der Verlauf dieser Kurve läßt sich weder durch die Proportionalitätsbeziehung von Staudinger (vgl. C. **1932**. II. 1028) noch durch die von Fikentscher (vgl. C. **1932**. II. 797) vorgeschlagene Formel quantitativ erfassen. — Aus den Messungen ergibt sich eine Kritik an zahlreichen von Staudinger nach Viscositätsmessungen errechneten Mol.-Geww. hochmolekularer Stoffe. Bei niedrigen Polymeren läßt sich experimentell eine Proportionalität zwischen $(\eta/\eta_0 - 1)/c$ u. dem Mol.-Gew. nachweisen. Oberhalb eines Mol.-Gew. von 10 000 liegen meist keine Mol.-Gew.-Beistst. vor; Extrapolation der Proportionalität — die von Staudinger angewendete Rechenmethode — ist nach den Messungen der Vff. nicht berechtigt; Vff. sind der Ansicht, daß die so erhaltenen Mol.-Geww. zu hoch sind. (J. physic. Chem. **36**. 3175—86. Dez. 1932. Wilmington, Del., Experimental Station, E. I. du Pont de Nemours & Co.) Eisenschitz.

J. H. de Boer und **C. J. Dippel**, *Die Adsorption von Caesium an Calciumfluoridschichten.* Um die Frage beantworten zu können, ob durch induzierte Polarisation neutraler u. dipolfreier Atome u. Moll. eine mehrmolekulare Adsorptionsschicht gebildet werden kann, untersuchen die Vff. die Adsorption des sehr stark polarisierbaren Cs an CaF_2-Schichten. Die experimentelle Durchführung der Adsorptionsmessungen, die jodometr. Best. der sehr kleinen Cs-Mengen u. verschiedene Fehlerquellen werden ausführlich besprochen. Die Verss. werden in Lampen mit aufsublimierten CaF_2-Schichten durchgeführt; an Glas wird Cs nicht in nennenswerter Menge adsorbiert. Bei der Vers.-Temp. (20°) tritt eine Rk. zwischen Cs u. Glas nicht ein; bei 100° jedoch beginnt Cs schon mit Glas unter Wasserstoff- u. Caesiumoxydbldg. zu reagieren. Nach Beendigung der Gleichgewichtseinstellung wird das adsorbierte Cs mit luftfreiem W.-Dampf oxydiert, dadurch wird eine Bldg. von Peroxyd bei dem Öffnen der Lampe vermieden. Die Adsorptionsgleichgewichte stellen sich in längstens 2 Tagen ein; die Einzelbeistst. weisen Fehler bis zu 5% auf. Es werden 4 Adsorptionsisothermen angegeben. Im Gegensatz zu den Verss. mit J können die Cs-Isothermen nicht durch glatte Kurven wiedergegeben werden, sie weisen einen Knick auf. Der erste Teil der Kurven wird der n. Adsorption an der ganzen Oberfläche zugeschrieben, der letztere Teil der Adsorption der nach dem Vollbauen der interlamellaren Räume übrigbleibenden Oberfläche. Die adsorbierte Menge weist auf eine mehratomare Adsorption hin, da sich aber bei der Adsorption verschiedene Effekte überlagern, kann die theoret. abgeleitete Adsorptionsformel für mehratomare Adsorption (vgl. C. **1929**. II. 1635) in diesem Falle nicht angewendet werden. (Z. physik. Chem. Abt. B. **21**. 278—91. Mai 1933. Eindhoven, Natuurk. Lab. d. N. V. Philips Gloeilampenfabrieken.) Juza.

Clarence H. Winning und **John Warren Williams**, *Die Sorption organischer Dämpfe durch Glyptalharze.* Es wird ein App. beschrieben, mit dem die Sorption von Dämpfen von Methanol u. Aceton an Glyptalharze (künstlich hergestellt aus 2 Moll. Glycerol + 3 Moll. Phthalsäureanhydrid durch 4-std. Einw. bei 200°, ziemlich ll. in Methanol oder Aceton) in gasfreier Atmosphäre bestimmt wird. Dabei wird die absorbierte Menge als Gewichtsdifferenz der Probe des gepulverten Harzes vor u. nach der

Sorption mittels einer Quarzfederwaage nach Mc Bain-Bark erhalten. Gemessen werden die Absorptions- u. Desorptionsisothermen bei 35 u. 50°. Aus den Ergebnissen lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen: 1. Nach der Form der Isothermen ist das Glyptalharz ein typ. quellbares Gel. 2. Die Messungen stützen die Vorstellung, daß ungeordnete Riesenmoll. die Struktureinheiten des Harzes bilden. 3. Der erste Teil der Sorptionsisothermen ist bedingt durch eine Oberflächenadsorption, während der letzte Teil durch reine Capillarkondensation bedingt ist; dazwischen befindet sich eine Übergangszone. 4. Durch Nachbehandlung des Harzes bei 105° wächst mit zunehmender Behandlungsdauer die Teilchengröße, u. die Struktur verändert sich; gleichzeitig sinkt die Löslichkeit in Methanol u. Aceton. 5. Die Änderungen der freien Energie bei der Sorption u. die differentialen Sorptionswärmen lassen sich aus den Isothermen berechnen. Aus letzteren folgt ebenfalls, daß die Sorption im letzten Stück der Isothermen reine Capillarkondensation ist, wobei sich die Verdampfungswärme pro Mol. für Aceton zu ca. 130 cal, u. für Methanol zu ca. 285 cal ergibt. 6. Aus dem auf Capillarkondensation beruhenden Teil der Isothermen läßt sich der Radius der capillaren Räume des teilweise gequollenen Gels der Größenordnung nach berechnen; es ergeben sich Radien von einigen mμ. 7. Die Sorption ist, mit Ausnahme der allerletzten Spuren, vollständig reversibel. Eine beobachtete Hysteresis ist, was sich auch durch thermodynam. Überlegungen zeigt, mehr scheinbar als wirklich. 8. Zur vollständigen Erreichung des Gleichgewichtes sind bei der Sorption mindestens 24 Stdn. erforderlich, bei der Desorption mehrere Tage. 9. Ähnliche Ergebnisse wurden an einer Probe von Celluloseacetat als Sorbens erhalten. (J. physic. Chem. **36**. 2915—35. 1932. Madison, Wisconsin, Univ. of Wisconsin.) Erbe.

B. Anorganische Chemie.

O. Hönigschmid und **W. Kapfenberger**, *Revision des Atomgewichtes des Selens. Synthese des Silberselenids.* Aston berechnete als At.-Gew. des Se 78,96 ± 0,04, während international 79,2 angenommen wird. Keine bisherige Best. genügt den modernen Anforderungen, wie eine Diskussion ergibt. — Vff. messen wie 1931 beim S mittels Synthese des Ag_2Se, indem sie reines Ag im Se-Dampf erhitzen. Das Se wird über das SeO_2 gereinigt, letzteres durch Hydrazin reduziert u. im N_2-Strom dest. *D. des Ag_2Se* 8,20 bei 25°. — Ag_2Se beginnt bald über 400° zu dissoziieren; Vff. entfernen das überschüssige Se bei 300° im N_2-Strom, dann bei 190° im Hochvakuum; der Hg-Dampf wird dabei mit der fl. Na-K-Legierung abgefangen. Die Synthese wird bis zur absol. Gewichtskonstanz wiederholt. Als At.-Gew. wird in 11 Verss. 78,962 ± 0,002 gefunden (Ag = 107,880). (Z. anorg. allg. Chem. **212**. 198—208. 27/5. 1933. München, Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wissensch.) W. A. Roth.

Don M. Yost und **John B. Hatcher**, *Die Chemie des Fluors.* Überblick: Darst. u. Eigg. des elementaren F_2, gasförmiger, fl. u. gel. HF, Analyse, Fluoride von C, Si, P, Os, Re, S, Se, Te, N, Cl, Br, J u. O. (J. chem. Educat. **10**. 330—37. Juni 1933. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) R. K. Müller.

D. H. Howard jr. und **A. W. Browne**, *Des Verhalten von Stickstoffwasserstoffen und ihren Derivaten in flüssigem Ammoniak.* VII. *Bildung von Hydrazin durch thermische Einwirkung von weißglühenden Fäden, die sich in flüssigem Ammoniak befinden.* (VI. vgl. C. **1920**. I. 813.) Vff. untersuchen, ob die bei der therm. Zers. von NH_3 auftretenden Zwischenprodd. miteinander oder mit NH_3 N_2H_4 oder eine andere N-H-Verb. zu bilden imstande sind. Die Verss. werden in fl. NH_3 durchgeführt, um so die instabilen Zwischenprodd. durch rasche Abkühlung stabilisieren zu können. Es wurden im allgemeinen W-Fäden von 0,05 mm Durchmesser, die auf etwa 3000° erhitzt wurden, verwendet, außerdem Metallfäden aus Pt, Ni-Cr, Mo, thoriertem W, u. einer W-Pt-Legierung; die bei weitem beste Ausbeute wurde mit dem auf hohe Temp. erhitzten W-Faden erzielt. Ferner wurde der Durchmesser der Metallfäden, die Temp. der Fäden u. des fl. NH_3, die Menge des vorhandenen fl. NH_3 u. die Dauer des Vers. variiert. Die Ausbeute wird durch geringen Durchmesser u. gerade Gestalt u. hohe Temp. des Fadens günstig beeinflußt. Bei längerer Dauer des Vers. wird ein Teil des gebildeten N_2H_4 wieder zers. Im günstigsten Fall, mit einem W-Faden von 0,05 mm Durchmesser u. 3000°, werden etwa 0,25% des zers. NH_3 in N_2H_2 umgewandelt, das sind 0,38 g N_2H_4 pro 1 kWh. Vff. vertreten die Anschauung, daß die Primärrk. in der Gasschicht, die den glühenden Faden umgibt, vor sich geht. In dem fl. NH_3 in unmittelbarer Umgebung des Fadens spielen sich die Sekundärrkk. ab. Für einen be-

stimmten Rk.-Mechanismus entscheiden sich die Vff. nicht. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 1968—74. Mai 1933. Ithaca, N. J., Baker Lab. of Chem. Cornell Univ.) Juza.

A. L. Dresser und **A. W. Browne**, *Wasserfreie Hydrazine. VI. Hydrazintrinitrid-Monohydrazinat, $N_2H_5N_3 \cdot N_2H_4$.* Mit mikroskop. Unterss. von **C. W. Mason**. (V. vgl. C. **1932**. I. 1642.) Vff. stellen Hydrazintrinitrid-Monohydrazinat dar, indem sie eine beinahe gesätt. Lsg. von Hydrazintrinitrid in wasserfreiem Hydrazin mit dem gleichen Vol. absol. A. versetzen. Es fällt dann die Verb. in Form weißer Krystalle vom F. 66,4° aus. Die krystallograph. u. opt. Eigg. der Krystalle werden angegeben. Es wird ferner das F.-Diagramm des Systems Hydrazintrinitrid-Hydrazin untersucht u. die Existenz der präparativ gewonnenen Verb. bestätigt. Ferner werden zwei Eutektica bei 51,6° u. etwa 11% N_2H_4 u. bei —17,5° u. etwa 78% N_2H_4 festgestellt. Der F. des reinen Hydrazintrinitrids liegt bei 75,4°. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 1963—67. Mai 1933. Ithaca, N. Y., Baker Lab. of Chem., Cornell Univ.) Juza.

Linus Pauling, *Die Formeln der Antimonsäure und der Antimonate.* Für die Sauerstoffsäuren kommen als die beiden Extreme Kovalenz- u. Ionenbindung in Frage. Bei den Sauerstoffsäuren der Elemente in ihrer höchsten Valenzstufe werden die tatsächlichen Verhältnisse, die Säuren der Übergangsglieder ausgenommen, durch die Annahme von Ionenbindung am besten wiedergegeben. Bei den Sauerstoffsäuren niedriger Valenzstufe u. bei den Säuren der Übergangselemente hat die Bindung mehr kovalenten Charakter. Die Überlegungen des Vf. beziehen sich auf die Sauerstoffsäuren maximaler Valenz der Hauptgruppen. Aus dem Verhältnis von Kationen- zu Anionenradius ist zu ersehen, welche Koordinationszahl des Zentralions in der Verbindung zu erwarten ist. In Übereinstimmung mit experimentellen Erfahrungen u. den bisherigen Vorstellungen über den Bau der in Frage kommenden Säuren ergeben die Radienverhältnisse, daß B^{III}, C^{IV} u. N^{V} die Koordinationszahl 3 in ihren Sauerstoffsäuren haben, Be^{II}, (Al^{III}), Si^{IV}, P^{V}, Se^{VI}, Cl^{VII}, As^{V}, Se^{VI}, Br^{VII} die Koordinationszahl 4 u. Mg^{II}, (Al^{III}), Zn^{II}, Ga^{III}, Ge^{IV}, Cd^{II}, In^{III}, Sn^{IV}, Sb^{V}, Te^{VI}, J^{VII} die Koordinationszahl 6 haben. Vf. weist darauf hin, daß der Übergang von ortho- zu meta-Säuren im allgemeinen, unter Beibehaltung der für das betreffende Kation geltenden Koordinationszahl, als eine Polymerisation der Moll. aufzufassen ist. Die von den berechneten Radienverhältnissen geforderten Strukturen stimmen mit den in der Literatur vorhandenen Anschauungen über den Bau der Sauerstoffsäuren u. ihrer Salze überein, nur in dem Fall der Antimonsäure u. der Antimonate kommt Vf. zu einer neuen Formel, nämlich $HSb(OH)_6$. Mit Hilfe dieser, koordinativ sechswertiges Sb enthaltenden Formel, kann eine Systematik der bekannten Antimonsäuren u. ihrer Salze aufgestellt werden. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 1895—1900. Mai 1933. Pasadena, California, Gates Chem. Lab., Inst. of Technology.) Juza.

Ulrich Hofmann, *Bemerkung zu: Die Glanzkohle, A Different Form of Carbon? By Sterling B. Hendricks.* (Vgl. C. **1933**. I. 397.) Die Resultate von Hendricks sind z. T. schon durch frühere Arbeiten des Vf. bekannt. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **85**. 330. April 1933. Berlin-Charlottenburg, Anorgan. Lab. d. Techn. Hochsch.) Skaliks.

L. A. O'Leary und **H. H. Wenzke**, *Reaktionen und Eigenschaften von Borfluorid in Methylalkohol.* (Vgl. C. **1931**. II. 3096.) Vff. bestimmen die Leitfähigkeiten u. Dampfdrucke verschiedener CH_3OH-BF_3-Gemische bei 25°. Die Leitfähigkeitskurve hat ein Maximum bei einer Verd. von etwa 60 l/1 Mol. BF_3 u. fällt bei weiterer Verdünnung auf den für das Lösungsm. geltenden Wert herab. Vf. vermuten, daß dies mit einer Zers. der Methoxyfluorborsäure unter Bldg. von CH_3OBF_2 zu erklären ist. Aus der Dampfdruck-Konz.-Kurve schließen Vff. auf das Vorhandensein eines Gleichgewichtes $BF_3 + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3O\overset{\nearrow BF_3}{H}$. Es wird das Hg-Salz der Methoxyfluorborsäure $Hg(CH_3OBF_3)_2$ durch Einw. von HgO auf die Säure dargestellt u. analysiert. Elektropositivere Elemente liefern mit der Säure keine Salze, da sie sich unter $MeBF_4$-Bldg. zers. Es wird schließlich ein für die katalyt. Bldg. von Acetal aus Acetylen u. A. möglicher Rk.-Mechanismus angegeben. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2117—21. Mai 1933. Notre Dame, Indiana, Departm. of Chem., Univ.) Juza.

Erhard Gruner, *Untersuchungen an Alkali-Aluminiumsilicaten. VII. Das Verhalten einiger mineralischer Zeolithe zu flüssigem Ammoniak.* (VI. vgl. C. **1932**. I. 2699.) Basenaustausch in Zeolithen bedingt eine Änderung des W.-Geh. Vf. wendet die Extraktion mit fl. NH_3 (vgl. Biltz u. Lehrer, C. **1928**. II. 633) auf natürliche Zeolithe an. Es zeigt sich, daß ebenso wie bei Permutiten ein Teil des W. an $Ca^{\cdot\cdot}$ als $[Ca(H_2O)_2]^{\cdot\cdot}$

oder an SiO_2 in Form von Hydraten wie H_2SiO_3 oder H_4SiO_4 gebunden ist, während ein Teil mit fl. NH_3 nicht entfernbar ist. Es ergibt sich folgende Verteilung des W.: *Desmin* $[Al_2O_3 \cdot 5\,SiO_2 \cdot 4\,H_2O \cdot O][Ca(H_2O)_2] \ldots H_2SiO_3$, *Alkalidesmine* $[Al_2O_3 \cdot 5\,SiO_2 \cdot 4\,H_2O \cdot O]Na_2(K_2) \ldots H_2SiO_3$, *Chabasit* $[Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot H_2O \cdot O][Ca(H_2O)_2] \ldots 2\,H_4SiO_4$, *Alkalichabasite* $[Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot H_2O \cdot O]Na_2(K_2) \ldots 2\,H_4SiO_4$, *Heulandit* $[Al_2O_3 \cdot 5\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O \cdot O][Ca(H_2O)_2] \ldots 2\,H_2SiO_3$, *Alkaliheulandite* $[Al_2O_3 \cdot 5\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O \cdot O]Na_2(K_2) \ldots 2\,H_2SiO_3$. Bei reinen Alkalizeolithen (*Natrolith*, *Analcime*) ergibt sich aus der Unmöglichkeit einer Entwässerung mit fl. NH_3 die Abwesenheit von Hydratations- bzw. Kieselhydrat-W. *Prehnit* wird sehr rasch vollständig entwässert. — Die Unterss. zeigen also, daß im Gegensatz zur Annahme auf Grund isothermer Abbaukurven definierte Hydratstufen von Zeolithen bestehen, die beim isothermen Abbau deshalb nicht erfaßt werden können, weil die Hydrate des Bodenkörpers in allen Verhältnissen ineinander l. sind. Oberhalb Zimmertemp. wird die Erkennung der Hydrate durch die osmot. W.-Bindung gestört. Die angegebenen Formeln sollen keine „Konst.-Formeln" darstellen. (Z. anorg. allg. Chem. **211**. 385—97. 21/4. 1933. Dresden, T. H., Inst. f. anorg. u. anorg.-techn. Chemie.) R. K. Müller.

G. Scagliarini und **F. Gentile**, *Über die Zersetzungsprodukte des Kaliumsulfonitroprussids.* (Vgl. C. **1931**. II. 472.) Die im Komplex $K_4Fe(CN)_5SNO$ angenommene Bindung der NO-Gruppe an Fe über S ist unwahrscheinlich, da in absol. Methylalkohol die Rk. zwischen K_2S u. Na-Nitroprussid sehr rasch u. fast quantitativ erfolgt. Richtiger erscheint es, daß S sich in semipolarer Bindung (nach Sidgwick) an den N der NO-Gruppe anlagert. Hierfür spricht, daß beim Stehenlassen der wss. Lsg. Zers. unter Bldg. von KNO_2, $K_4Fe(CN)_6$, S, FeO u. Fe_2O_3 erfolgt, als Zwischenprod. wird $K_3[Fe(CN)_5H_2O]$ angenommen. Mit feinverteiltem Ag oder Ag_2O behandelt liefert die k. wss. Lsg. Ag_2S, $K_3[Fe(CN)_5H_2O]$ u. KNO_2. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] **17**. 398—401. 5/3. 1933.) R. K. Müller.

W. Manchot und **J. Düsing**, *Studien über die Eisenähnlichkeit des Rutheniums: Über Ruthenium-Nitroprussidnatrium.* Vff. beschreiben zunächst die Darst. des noch unbekannten u. wegen seiner Leichtlöslichkeit u. Zersetzlichkeit schwer gewinnbaren $Na_4Ru(Cy)_6$. 3,4 g sehr reines (K-freies!) NaCN in wenig W. gel., wird mit 2,1 g $RuCl_3$ in kleinen Portionen zusammengebracht u. vorsichtig auf dem W.-Bad eingeengt. Der dunkelbraune Brei wird grün, hellblau, endlich weiß. Das komplexe $Na_4Ru(Cy)_6$ gibt die charakterist. Violettfärbung mit Fe III-Chlorid. Die aus W. durch eiskalten A. ausgefällten Krystalle sind weiße, wasserfreie, verfilzte undurchsichtige Nadeln, etwas hygroskop. Umkrystallisation in W. ergibt ein Trihydrat in Form schöner, dicker, platter, durchsichtiger, nicht hygroskop. Prismen, welche bei 110° die 3 Moleküle Krystallwasser abgeben. — Darst. des $Ru(Cy)_5(NO)Na_2$: Das $Na_4Ru(CN)_6$ wird mit verd. HNO_3 auf dem W.-Bad erwärmt, nach 2 Stdn. eingedampft. Das Rk.-Prod., $RuCy_5(NO)Na_2$, ist etwas dunkler als die entsprechende K-Verb., in W. swl., im Verh. analog dem K-Salz. Gegenüber Schwefelalkalien wie Fe-Nitroprussidnatrium; in verd. HNO_3 etwas mehr l. mit rosaroter Farbe wie in W.; mit Metallsalzen ebenfalls wie Fe-Nitroprussidalkalien charakterist. Fällungen. Mit $AgNO_3$ entsteht ein in verd. HNO_3 unl., in NH_3 l. Nd., etwas dunkler u. rotbrauner als der der entsprechenden Eisennitroprussidnatriumverb., mit $CuSO_4$ gelbbrauner, mit $NiSO_4$ braungrüner, mit $Co(NO_3)_2$ braunroter Nd. Trocken erhitzt, verpufft das Ru-Nitroprussidnatrium, mit konz. HNO_3 erfolgt heftige Zers., bisweilen unter Feuererscheinung. (Z. anorg. allg. Chem. **212**. 109—12. 13/5. 1933. München, Anorgan.-Chem. Labor. d. T. H.) E. Hoff.

W. Manchot und **J. Düsing**, *Über die niedrigsten Wertigkeitsstufen von Rhenium und Ruthenium: dreiwertiges Rhenium und einwertiges Ruthenium.* Vff. berichten über Oxydations- u. Red.-Verss. an Re III-Lsg. Gewinnung der Vers.-Lsg.: 3-std. elektrolyt. Red. von 0,5 g K_2ReCl_6 über Hg, 0,2 Amp., 3—3,5 Volt Klemmspannung, Tonzelle als Diaphragma, 2 n. H_2SO_4 als Anodenfl., Pt-Draht als Anode. Die dunkelmoosgrüne Lsg. wird auf verschiedenste Weise oxydiert: a) Autoxydation mit gasförmigem Sauerstoff: Die anfänglich sehr schnell verlaufende Sauerstoffaufnahme (1. Äquivalent Sauerstoff nach 4,5 Min., 2. Äquivalent nach weiteren 11,5 Min., 3. Äquivalent nach weiteren 23 Min.) verlangsamt sich bis zur Erreichung der 7-wertigen Re-Stufe sehr (4. Äquivalent erst vollständig nach weiteren 425 Min.). Die Farbe der Lsg. geht dabei von dunkelmoosgrün über braun, burgunderrot, permanganatrot in farblos bei der Erreichung der letzten Stufe über. Endprod. ist immer Perrhenat nach Beendigung der O_2-Aufnahme. Die dunkelweinrote (Aufnahme von 2 Äquivalenten O_2) u. die hellrote Permanganatfarbe (3 Äquivalente O_2) sind charakterist.

für die Autoxydation der Re III-Lsg. Die hellrote Permanganatfarbe entspricht sechswertigem Re. — b) Oxydation mit $KMnO_4$: Der Oxydationsverlauf schwefelsaurer Re III-Lsg. ist in O_2-Verbrauch u. Farbwechsel analog dem vorhergehenden. — c) Autoxydation in HCl-Lsg. (Re III-Lsg., dargestellt durch 5-std. elektrolyt. Red. von 0,25 g K_2ReCl_6 in 30 ccm 2 n. HCl, Anode: Kohlestift). Die Re III-Lsg. vermag insgesamt nur 1 Äquivalent Sauerstoff unter den gewählten Bedingungen aufzunehmen. Eingedampft fällt aus der grüngelben Fl. K_2ReCl_6 aus. — d) Autoxydation in überschüssiger NaOH führt nach 6 Stdn. zur Bldg. von Natriumperrhenat. — Beim Vers., feste Verbb. von Re (III) zu isolieren, erhielten Vff. immer unter Disproportionierung der äußerst instabilen niederen Oxydationsstufe Metall u. 4- bzw. noch höherwertiges Re-Salz. Vff. weisen auch nach, daß die von Krauss u. Steinfeld dargestellten Re-Salze nicht der Re III-Stufe angehören können, weil ihnen das charakterist. Merkmal dieser Stufe, das starke Red.-Vermögen in saurer Lsg. fehlt. — Red. von Re (III) zu einer niederen, H_2-entwickelnden Stufe: Das Re (III) entwickelt weder in saurer, noch in alkal. Lsg. Wasserstoff bei längerem Kochen. Erst bei Red. des Re (III) mit Natriumhypophosphit zu einer niedrigeren Stufe [2- bzw. 1-wertiges Re, wahrscheinlicher ist Re (II)] tritt H_2-Entw. auf. Auch Zusatz einer reduzierbaren Metallverbindung, Ru (II)-Chlorid, bringt Re (III)-Lsg. zur H_2-Entw. Im letzteren Falle entsteht 1-wertiges Ru, das die H_2-Entw. bewirkt. — Das farblose Ru (I) entsteht auch bei Verwendung von Ti (III) oder Natriumhypophosphit als Red.-Mittel für Ru(II)-Lsg. Ru (III)-Lsg. muß primär erst zu Ru (II)-Lsg. reduziert werden, bevor die Red. zu Ru (I) erfolgen kann. Die Verwendung dieser 3 verschiedenen Red.-Mittel stellt die Einwertigkeit des Ru sicher. Zugleich gewinnt durch diesen Beweis der Einwertigkeit des eisenähnlichen Ru u. durch die Tatsache, daß Fe im period. System von einwertig auftretenden Elementen umgeben ist, die Möglichkeit von Fe (I) an Wahrscheinlichkeit. (Z. anorg. allg. Chem. **212**. 21—31. 13/5. 1933. München, Anorgan.-chem. Labor. d. T. H.) E. Hoffmann.

Paul Pascal, Traité de chimie minérale. T. 4: Antimoine, Bismuth, Vanadium, Niobium, Tantale, Bore par **Champetier, A. Chrétien**. Paris: Masson et Cie. 1933. (XXIII, 631 S.).

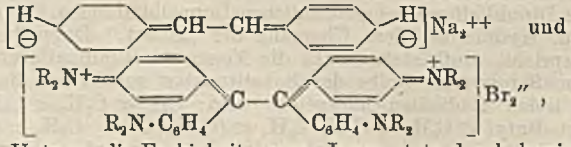
Paul Pascal, Traité de chimie minérale. T. 9.: Etain, Plomb, Thallium, Manganèse, Rhénium, Fer par **A. Bruiltet, G. Chaudron**. Paris: Masson et Cie. 1933. (XXIII, 932 S.) 8°. 170 fr.

Paul Pascal, Traité de chimie minérale. T. X. Nickel, Cobalt, Chrome. Etude générale des complexes. Paris: Masson et Cie. (1118 S.) Br.: 200 fr.

D. Organische Chemie.

A. Burawoy, *Über den Chemismus der Addition an Doppelbindungsgruppen.* Vf. hatte bekanntlich gezeigt, daß es zwei verschiedene Chromophortypen gibt, ungesätt. Atome freier Monoradikale oder im Diradikalzustand befindlicher Doppelbindungen (*R*-Chromophore) u. konjugierte Systeme (*K*-Chromophore). Beide Typen können in ein u. derselben Verb. vorhanden sein; es liegen dann Gemische von Elektronenisomeren vor. Die *R*-Banden sind relativ wenig intensiv, d. h. die Gleichgewichte enthalten nur geringe Mengen Diradikalform bei gewöhnlichen Doppelbindungen. Da die Dissoziation von Äthanen u. Hydrazinen dem Übergang der „gesätt." Doppelbindungen in die Diradikale entspricht, muß letzterenfalls die Menge an Biradikalform (Intensität der *R*-Banden) gemäß folgender Reihe der Substituenten zunehmen, die durch die Erfahrungen an freien Radikalen nahegelegt wird: $CH_3 < C_2H_5 < C_3H_7 <$ n-$C_4H_9 <$ iso-$C_4H_9 <$ tert.-Butyl $< C_6H_5 < C_6H_5 \cdot C_6H_4 < (C_6H_5)_3C$ u. $C_6H_5 < C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 < C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ [p]. — Vf. stellt nunmehr folgenden Satz auf u. begründet ihn: Die Reaktivität der Doppelbindungsgruppen ist durch die in der Biradikalform vorhandenen Moll. bedingt. Für die Additionsgeschwindigkeit kann maßgebend sein der Sättigungsgrad der Radikalatome in der Biradikalform (Fähigkeit, mit einem anderen Atom unter Bldg. einer homöopolaren Bindung zusammenzutreten) — dann erfolgt die Addition direkt wie bei den gewöhnlichen freien Radikalen — oder der polare Charakter der anlagernden Moll. — es bildet sich zuerst eine Mol.-Verb., was die Gesamtgeschwindigkeit bestimmt. Man könnte als ausschlaggebenden Faktor die Neigung der Doppelbindungen zur Aufspaltung vermuten. Dann sollte die Addition um so schneller verlaufen, je leichter diese Aufspaltung ist, d. h. je mehr Biradikalmoll. vorhanden sind, also entsprechend obiger Substituentenreihe. Da aber bei zahlreichen bekannten Rkk. die Geschwindigkeit genau in der entgegengesetzten Reihe zunimmt, ist diese letztere Auf-

fassung unmöglich. Die Additionsneigung ist um so geringer, je mehr Biradikalmoll. vorhanden sind; der Sättigungsgrad der ungesätt. Atome der Doppelbindungsgruppen ist der maßgebende Faktor. Angeführt werden: Polymerisation, Autoxydation, Diazomethanaddition, Bisulfitaddition, Rk. mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Bromaddition, Hydrierung, ferner die Polymerisation der Ketene (vgl. auch Schönberg, C. **1929**. I. 997. II. 2449). Es ergibt sich daraus, daß die Anlagerungsrkk. sich direkt an den Biradikalen vollziehen. Auch bei den Hexaarylathanen reagiert bekanntlich normalerweise nur die Triarylmethylform (über die Aufklärung einer scheinbar abweichenden Erscheinung s. Ziegler u. Orth, C. **1932**. I. 3299). Die bekannte Tatsache, daß Brom auch mit Hexaphenyläthan reagiert, hält Vf. noch für untersuchungsbedürftig. Bei den diskutierten Rkk. ist die Annahme einer Mol.-Verb. als Vorstufe der Aufspaltung der Doppelbindung unnötig. Mit Hilfe dieser Überlegungen will Vf. auch die im Widerspruch zum Modell stehende trans-Addition an Doppelbindungen deuten. In nebenstehender Form, in der die Punkte einzelne Valenzelektronen bedeuten, besitzen die „freien" Valenzen nicht die Starrheit n. Bindungen. „Tritt der Addend in trans-Stellung heran, so wird das Elektron um das zugehörige C-Atom schwingen u. unter Verschiebung der Bindungen C a u. C b trans-Anlagerung erfolgen" — ohne daß eine primäre Drehung um die C-C-Achse nötig ist. Vf. will auch die Waldensche Umkehrung auf die intermediäre Bldg. freier Radikale oder auch Ionen zurückführen. — Im Gegensatz zu obigen Rkk. steht die Addition von Ketenen an Doppelbindungsgruppen: Diphenylketen lagert sich leichter an als aliphat. Analoge. Die Fähigkeit der Doppelbindungen zur Ketenaddition nimmt in der Reihe Alkyl < Phenyl < p-Anisyl < o-Anisyl < p-Dialkylaminophenyl bei Ketonen, Diketonen, Nitrosoverbb. u. Anilen zu. Hier ist nicht der Sättigungsgrad, sondern der polare Charakter der sich addierenden Verbb. maßgebend: Die Neigung zur Ketenaddition geht der Bldg. von $SnCl_4$-Additionsprodd. parallel, ebenso der Größe des Solvatochromieeffekts (Burawoy, C. **1931**. I. 424), der wesentlich gleichfalls vom Polaritätsgrad einer Verb. abhängt. Bei den Ketenadditionen sind danach Molekülverbb. als Vorstufen der echten Addukte anzunehmen. In der Tat sind überall dort, wo der polare Charakter der Addenden keinen Einfluß hat, die Gesetzmäßigkeiten wieder n.: Polymerisation der Ketene (wo wie bei der Assoziation der Triarylmethyle der elektrochem. Charakter bedeutungslos ist), Zerfall der aus Ketenen u. Doppelbindungsgruppen erhaltenen Vierringe. So erklärt sich die merkwürdige Tatsache, daß die Vierringe um so leichter zerfallen, je leichter sie sich gebildet haben — um so leichter nämlich, je größer die Affinitätsbeanspruchung (sättigende Wrkg.) der Substituenten ist. Auch die Reaktivitätsreihen in der Chlorierung der Ketone mit Oxalylchlorid oder Phosphorpentachlorid sind analog durch primäre Bldg. von Mol.-Verbb. zu deuten. — Nicht in diesen Rahmen gehören die zu heteropolaren Verbb. führenden Additionsrkk. [Na-Addition, Addition von Brom an Tetra-(p-dimethylamidophenyl)-äthylen], da es sich hier nur um Aufnahme oder Abgabe von Elektronen handelt. Vf. hält in den so entstehenden Stoffen nicht die Äthylen-C-atome für Träger der Ladung, sondern formuliert z. B.:



da nach seinen Unterss. die Farbigkeit organ. Ionen stets durch konjugierte Systeme bedingt ist u. in einem Kation stets das positivste Atom eines solchen Systems das Elektron abgibt. Die Fähigkeit zu solcherlei Additionen ist nicht durch den Sättigungsgrad der Äthylen-C-Atome bedingt, sondern durch die Neigung zur Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronen. Deshalb addieren z. B. phenylierte Doppelbindungen leichter Natrium als Verbb. mit zwar ungesättigteren, aber weniger negativen aliphat. Doppelbindungen. — Vf. hat vor einiger Zeit (C. **1931**. I. 424) gezeigt, daß zwischen Lichtabsorption u. ungesätt. Charakter der Chromophore kein Parallelismus besteht. Die Ausnahme bei den Ketenen (Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **42** [1909]. 4253; Liebigs Ann. Chem. **384** [1911]. 45) ist nur scheinbar, da bei ihnen die Addition (s. oben) kein Maß für den Sättigungsgrad ist. Auch die Überlegungen Staudingers (Ber. dtsch. chem. Ges. **46** [1913]. 3530. 3535) über den Mechanismus

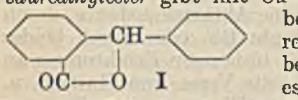
der Autoxydation u. Benzoinkondensation von Benzaldehyden entbehren jetzt der Begründung. — Aus der Intensität u. Breite der *R*-Banden läßt sich berechnen, daß bei gewöhnlicher Temp. der Geh. an Biradikalmoll. zwischen 10^{-3} u. 10^{-7} schwankt. Daraus berechnet sich, daß die Biradikalformen um 2,5—9,0 Cal energiereicher sind als die n. Äthylenformen. Die Aufspaltungsenergie der zweiten Bindung einer Doppelbindung ist also wesentlich geringer als 54 Cal (C=C) oder 96 Cal (C=O). Nur mit den neuen Werten (St. Goldschmidt u. J. Bader, C. **1929**. II. 2178; Ziegler u. Ewald, C. **1929**. II. 2183) ist überhaupt die große Reaktionsfähigkeit mehrfacher Bindungen verständlich. — Reaktionskinet. führt die Theorie des Vf. zu der Folgerung, daß nicht jeder Zusammenstoß eines Biradikals mit einem fremden Mol. zur Rk. führt — sonst müßte nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Zahl der Biradikalmoll. abhängen —, sondern daß die Zahl der erfolgreichen Stöße — von der allein die Reaktionsgeschwindigkeit abhängen muß — um so geringer ist, je mehr Biradikale vorhanden sind. Die geringe Stoßausbeute könnte nun durch eine kleine Aktionskonstante, durch die Notwendigkeit einer Aktivierungsenergie für die besagte Rk. oder durch beides bedingt sein. Ersteres ist unwahrscheinlich, aber — da die bisherigen Erfahrungen an einatomigen Radikalen gemacht sind — nicht unmöglich; die Verss. von Hartel u. Polanyi (C. **1931**. I. 1876) über die Umsetzung von Na u. Dicyan u. ihre Deutung legen jedenfalls den Schluß nahe, daß auch die ungesätt. Atome der Biradikale durch die großen Ligenden „abgeschirmt" werden. Ist die Notwendigkeit einer Aktivierungsenergie maßgebend, so muß die Gesamtaktivierungsenergie (Aufspaltungsenergie zum Biradikal + Aktivierungsenergie der eigentlichen Rk. des Biradikals) mit abnehmender Größe des ersten Summanden zunehmen. Die neuerdings angegebenen Aktivierungswärmen von bis 15 Cal für Rkk. von Radikalen mit Moll. (Eyring u. Polanyi, C. **1931**. I. 3433 u. a.) genügen ihrer Größe nach bereits, um einen umgekehrten Gang der Gesamtaktivierungsenergien zu bewirken, da die Aufspaltungsenergien einer bestimmten Doppelbindung bei verschiedenen Substituenten nur um 2—3 Cal zu schwanken pflegen. Auch reaktionskinet. erweist sich also die Theorie des Vf. als gestützt; es ergibt sich darüber hinaus die Folgerung, daß die Aktivierungswärmen von Additionen an mehrfache Bindungen größenordnungsmäßig gleich sein müssen denen von Rkk. zwischen Radikalen u. Moll., plus den wenigen Cal der Aufspaltungsenergie in die Biradikalformen. (Z. physik. Chem. Abt. A. **164**. 1—19. März 1933. Leipzig, Chem. Inst. d. Univ.) Bergmann.

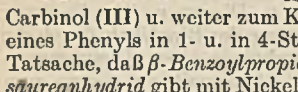
D. F. Calhane und **C. C. Wilson**, *Bildung organischer Nitroverbindungen durch elektrolytische Wirkung.* (Vgl. Fichter u. Plüss, C. **1932**. I. 1783.) Naphthalin wird in verd. HNO_3 (D. 1,29) elektrolysiert; die Anwendung eines Diaphragmas ist zur Vermeidung von Red. zum Amin vorteilhaft. Nach 3-std. Elektrolyse bei 15 A/qdm bei 20° werden 50%, nach 1-std. Elektrolyse bei 29—44° u. 20 A/qdm 74% Nitronaphthalin erhalten. Während der Elektrolyse reichert sich im Anodenraum HNO_3 an, u. zwar um so mehr, je größer die Stromstärke. Wahrscheinlich existiert an der Anode ein Film hochkonz. HNO_3, die die Nitrierung bewirkt. (Trans. electrochem. Soc. **63**. 11 Seiten. 1933. Worcester, Mass., Polytechn. Inst. Sep.) Lorenz.

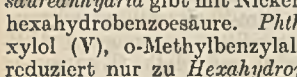
Fr. Fichter und **Hans Stenzl**, *Reduktionen mit Bleinatrium.* III. (II. vgl. C. **1932**. II. 373.) Vff. prüfen erneut, ob Bleinatrium dieselbe Red.-Wrkg. besitzt wie eine Bleikathode, u. zwar am Objekt des Trimethylphenylammoniumjodids, das nach Emde (Ber. dtsch. chem. Ges. **42** [1909]. 2591) mit Natriumamalgam nicht reagiert, nach Emmert (Ber. dtsch. chem. Ges. **42** [1909]. 1507) aber an Bleikathoden glatt nach dem Schema $C_6H_5N(CH_3)_3^+ + H = (CH_3)_3N + C_6H_6$ zerlegt wird. Mit Bleinatrium ließ sich in der Tat dieselbe Rk. glatt erzielen. (Helv. chim. Acta **16**. 571—73. 2/5. 1933. Basel, Anst. f. anorgan. Chemie.) Bergmann.

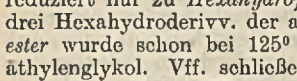
Homer Adkins, Bruno Wojcik und **Lloyd W. Covert**, *Die katalytische Reduktion von Estern zu Alkoholen.* 3. Mitt. (2. Mitt. vgl. C. **1932**. I. 2565.) Am Phenylessigsäureäthylester hatten Vff. festgestellt, daß er sowohl zu β-Phenyläthylalkohol wie zu Äthylbenzol reduziert wird. Vff. haben nach Bedingungen gesucht, die die letztere Rk. einschränken, ohne die erste zu verlangsamen. Zunächst wurde ein reiner Phenylessigester dadurch hergestellt, daß das gewöhnlich „reine" Prod. mit Nickelkatalysator u. H_2 3 Stdn. auf 175° bei 100 at Druck erhitzt wurde. Dabei wurde das vorhandene 1% Benzylcyanid (von der Darst.) entfernt als *N-Di-β-phenyläthylphenylacetamid* $C_6H_5 \cdot CO \cdot N{<}^{CH_2CH_2C_6H_5}_{CH_2CH_2C_6H_5}$, $C_{23}H_{23}ON$, F. 143,5°, das auch dargestellt werden konnte, indem man ein Gemisch von Benzylcyanid u. Phenylessigester obigen Bedingungen

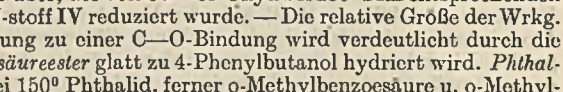
unterwarf. Offenbar hatte sich aus Benzylcyanid Di-β-phenyläthylamin gebildet, das mit dem Ester obige Verb. lieferte. Nebenher entstand natürlich aus dem freigesetzten Ammoniak Phenylacetamid. — An diesem Substrat wurde die Wrkg. von Änderungen am Cu—Cr-Oxydkatalysator studiert, aber ohne Erfolg. Die besten Ausbeuten an Phenyläthylalkohol erhält man, wenn man die Hydrierung abbricht, wenn noch 5—10% Ester unumgesetzt sind. Ein niedrigeres Verhältnis von Alkohol zu KW-stoff als das optimale wird bewirkt durch große Mengen Methanol, durch Anwesenheit von Aminen, NH_3, Cyaniden oder Säuren, durch unvollständige Reinigung des Katalysators, durch zu geringe Menge oder Aktivität des letzteren. — *Mandelsäureäthylester* wird mit Nickel zu Phenylessigester, mit Cu—Cr-Oxyd zu 70% zu β-Phenyläthylalkohol u. nur zu 13% zu Äthylbenzol reduziert. *Phenylessigester* gibt mit Nickel (200°) Cyclohexylessigester u. dieser mit Cu—Cr-Oxyd β-Cyclohexyläthylalkohol. *o-Benzoylbenzoesäureäthylester* gibt mit Cu—Cr-Oxyd bei 250° o-Methyldiphenylmethan, mit Nickel bei 150° das Lacton I, das weiter zu o-Benzylbenzoesäure reduziert wurde. *o-Benzylbenzoesäureester* (II) geht mit Nickel bei 150° glatt in o-Hexahydrobenzylhexahydrobenzoesäureester über, der von Cu—Cr-Oxyd bei 250° zum entsprechenden Carbinol (III) u. weiter zum KW-stoff IV reduziert wurde. — Die relative Größe der Wrkg. eines Phenyls in 1- u. in 4-Stellung zu einer C—O-Bindung wird verdeutlicht durch die Tatsache, daß *β-Benzoylpropionsäureester* glatt zu 4-Phenylbutanol hydriert wird. *Phthalsäureanhydrid* gibt mit Nickel bei 150° Phthalid, ferner o-Methylbenzoesäure u. o-Methylhexahydrobenzoesäure. *Phthalsäurediäthylester* gibt mit Cu—Cr-Oxyd ω,ω'-Dioxy-o-xylol (V), o-Methylbenzylalkohol u. o-Xylol (9—0%, 14—0%, 67—84%). Nickel reduziert nur zu *Hexahydrophthalester*, der seinerseits mit Cu—Cr-Oxyd bei 250° die drei Hexahydroderivv. der aus Phthalester erhaltenen Prodd. lieferte. — *Benzilsäureester* wurde schon bei 125° hydriert, u. zwar überraschenderweise zu 1,1-Diphenyläthylenglykol. Vff. schließen daraus, daß der Benzilsäureester in einer ringkettentautomeren Form (VI) reagiert. *Diphenylessigester* wird ähnlich schon bei 200° umgewandelt in β,β-Diphenyläthylalkohol (58%) u. 1,1-Diphenyläthan (38%). Hier wird als Träger der Rk. das Enolat angenommen. Aus ihren Resultaten ziehen Vff. zwei Schlüsse: 1. Phenyl in 1-Stellung zum Carbäthoxyl labilisiert die C—O-Bindung gegenüber der „Hydrogenolyse" besonders stark; der Einfluß nimmt mit wechselnder Entfernung des Phenyls vom Carbäthoxyl ab. 2. Hexahydrophenyl wirkt nicht analog. — Neu dargestellt wurden im Laufe der Arbeit: *o-Hexahydrobenzylcyclohexylcarbinol*,

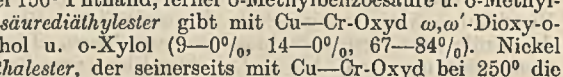












$C_{11}H_{26}O$, Kp.$_{10}$ 148—152°, u. *o-Hexahydrobenzylmethylcyclohexan*, $C_{14}H_{20}$, Kp.$_{10}$ 125 bis 131°. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 1669—76. April 1933. Madison, Wisconsin, Univ.) Bergmann.

Ray C. Houtz und **Homer Adkins**, *Die katalytische Beschleunigung von Polymerisationsvorgängen durch Ozonide.* 2. Mitt. (1. vgl. C. **1931**. I. 2856.) Vff. untersuchen folgende drei Fragen: 1. Wie charakterisiert sich die Styrolpolymerisation durch Ozonide im Gegensatz zur Wrkg. anderer Katalysatoren? 2. Wie verhalten sich O_2 u. Ozonide als Katalysatoren zueinander? 3. Kann eine Polystyrolkette, die man durch Unterbrechung eines Polymerisationsvorganges dargestellt hat, erneut Styrol addieren oder nicht? Die Verfolgung der Polymerisation erfolgte entweder durch Best. der Viscosität einer Probe in 10%ig. Bzl.-Lsg. oder durch Auflösen in Dioxan u. Fällen mit viel 95%ig. A. u. Wägen oder durch Best. der spezif. Viscosität des so erhaltenen Prod. Die spezif. Viscosität, die ein Maß für die Länge der Polystyrolketten darstellt, geht deutlich durch ein Maximum. Die längsten Ketten werden unter N_2 bei 100° gebildet. Im Gegensatz zu den Angaben von Staudinger u. Lautenschläger (C. **1931**. II. 4013) sind gewisse Peroxyde u. vor allem das Ozonid

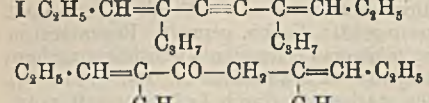
des Diisobutylens viel wirksamere Polymerisationskatalysatoren als molarer Sauerstoff. — Wenn man Polystyrol ausfällt u. trocknet, so behält es doch seine Fähigkeit, weiter Styrol zu addieren u. so die Ketten zu verlängern. Es handelt sich offenbar um einen ganz n. Additionsvorgang. Es liegt weiter kein Grund vor, anzunehmen, daß die polymerisationsfördernde Wrkg. von Ozoniden oder Peroxyden die Übertragung von Sauerstoff auf Styrol involviert oder daß sich erstere überhaupt zersetzen müssen. Styrol dürfte mit den fraglichen Verbb. Mol.-Komplexe bilden, die leichter polymerisierbar sind als Styrol. — Im Gegensatz zu Staudinger konnten Vff. eine Polymerisation von Styrol bei 15° nicht beobachten; sie vermuten, daß die Staudingerschen Präparate einen wirksamen Polymerisationskatalysator enthalten haben. — Vom Cyclohexen konnten Vff. in Eg. ein fl. Ozonid darstellen (Mol.-Gew. in Dioxan 450), von dem 2% in 9 Tagen bei Zimmertemp. 14,9% Polystyrol bildeten, während 2% Diisobutylenozonid 83,8% Styrol polymerisierten. Die in Chlf. erhältlichen festen Ozonide des Cyclohexens (A: unl., amorph, papierähnlich; B: körnig, l. in Bzl., Mol.-Gew. in Bzl.: 2100—3650, in Dioxan 1120—1515, geht beim Stehen in Chlf.-Lsg. in ein chloroformunl. Prod. über) sind keine Polymerisationskatalysatoren. — Diisobutylenozonid wurde schließlich auf sein Verh. gegen andere ungesätt. Verbb. geprüft. Benzalaceton in Bzl. wird nicht verändert, Dibenzalaceton zeigt eine schwache Viscositätszunahme bei 100° in 8 Tagen, Crotonalaceton ohne Katalysator eine Zunahme um 100%, mit 3% Ozonid um 205%. 2,4-Hexadienal wird nicht stärker als durch Luftsauerstoff polymerisiert. Sorbinsäure in Dioxan wird weder bei 23°, noch bei 100° angegriffen, ihr Äthylester nimmt in 26 Tagen bei 23° an Viscosität um 24% zu, mit 3% Pinenozonid um 70%. Mit 1,3-Cyclohexadien bei 100° entstand in 30 Tagen bei Ggw. von Katalysator 50% mehr gummöser Rückstand als beim Erhitzen für sich. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 1609—17. April 1933. Madison, Wisconsin, Univ.) Bergmann.

L. F. Marek und **Max Neuhaus**, *Die thermische Zersetzung von Isobutan in primäre Produkte.* (Vgl. C. **1932**. II. 2903.) Die pyrogene Zers. von $(CH_3)_3CH$ bei einer Temp. der Austrittsgase von 600° (650°) liefert an primären Zers.-Prodd. (in Mol-%): 63,0 (63,0) *Wasserstoff* u. *Isobutylen*, 34,5 (36,0) *Methan* u. *Propylen*, 2,5 (1,5) *Äthan*. Die mittlere Zers.-Temp. berechnete sich aus den Geschwindigkeitskonstanten zu 571° (617°). Die Aktivierungsenergien der beiden Hauptrkk.: 1. $(CH_3)_3CH \longrightarrow (CH_3)_2C = CH_2 + H_2$, 2. $(CH_3)_3CH \longrightarrow CH_3 \cdot CH = CH_2 + CH_4$ unterscheiden sich kaum im untersuchten Temp.-Bereich. Vff. berechnen den Zers.-Grad in primäre Rk.-Prodd. für *Äthan*, *Propan*, *n-Butan* u. *Isobutan* im Temp.-Intervall von 550 bis 650°. (Ind. Engng. Chem. **25**. 516—19. Mai 1933.) Bersin.

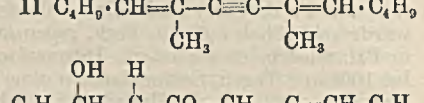
P. C. Carey und **J. C. Smith**, *Höhere aliphatische Verbindungen.* 3. Mitt. *Die Darstellung von Paraffinen.* (2. vgl. C. **1932**. I. 3401.) Es werden drei brauchbare Methoden für die Darst. höhermol. Paraffine angegeben: 1. Red. von Alkyljodiden mit Zinkstaub u. Eg. oder Propionsäure. 2. Red. von Alkyljodiden in Eg. mit dem Zink-Kupfer-Paar. 3. Red. von Alkyljodiden mit Pd-$CaCO_3$ u. H_2 in KOH-haltigem Propylalkohol. Es wird beschrieben: *Hexadecan*, aus Propylalkohol-Methanol u. Aceton F. 18,10°, *Octadecan*, aus Aceton durchsichtige Modifikation F. 27,6°, opake Modifikation F. 28,02°. — Mit Pd-$BaSO_4$ u. H_2 in Xylol ließen sich die Jodide nicht reduzieren, ebenso war der Vers., nach D. R. P. 296 741 aus Ameisensäurecetylester durch therm. Zers. Hexadecan herzustellen, erfolglos. Der Ester ist dimorph (aus Lg.): durchsichtige Form F. 22,7°, opake Form F. 25°. (J. chem. Soc. London **1933**. 346—47. April. Oxford, Univ. The Dyson Perrins Lab.) Bergmann.

A. T. Blomquist und **C. S. Marvel**, *Reaktionen einiger substituierter Divinylacetylene.* Nach der Methode von Dupont (Ann. Chim. [8] **30** [1913]. 485) wurde 4,7-Dipropyldecadien-(3,7)-in-(5) (I) u. 6,9-Dimethyltetradecadien-(5,9)-in-(7) (II) aus Dipropylketon bzw. Methylamylketon hergestellt. Der zweite KW-stoff war noch unbekannt; seine Konst. wurde bewiesen durch Ozonisation zu Valeriansäure u. Brenztraubensäure. Die Dehydratation bei der Bldg. von II hat also gemäß der Regel von Thoms u. Ambrus (C. **1925**. II. 546) stattgefunden. Katalyt. Hydrierung von I u. II lieferte 4,7-Dipropyldecan u. 6,9-Dimethyltetradecan. Partielle Hydrierung führte ebensowenig wie Bromierung zu definierten Prodd. I u. II sind gegen Polymerisation durch Luftsauerstoff resistenter als das unsubstituierte Divinylacetylen, reagieren aber doch, wobei Geruch nach Fettsäuren auftritt. Einw. von Eg.-H_2SO_4 nach Grignard u. Tchéoufaki (C. **1929**. II. 2034 u. früher) führt zu zwei Verbb. $C_{16}H_{28}O$ (aus I u. II), bewirkt also Aufnahme von 1 Mol. H_2O pro Mol. KW-stoff. Die Verbb. sind ungesätt. Ketone, aber nicht α,β-ungesätt., da sie von Zink u. Eg. nicht angegriffen

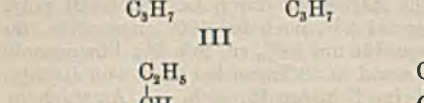
werden. Schon das schloß die naheliegende Formel III (aus I) aus, ferner die Tatsache, daß katalyt. Red. zu $C_{16}H_{32}$, nicht zum Paraffin $C_{16}H_{34}$ führt. Es wird angenommen, daß — in nicht analogieloser Weise — über IV V entsteht. Entsprechend dieser Formel entsteht bei der Ozonisation Buttersäure u. eine Ketonsäure $C_{11}H_{20}O_3$. Offenbar reagiert bei der Ozonisation V als Enol u. gibt γ-Keto-α-propyl-β-äthylcapronsäure, $C_{11}H_{20}O_3$ (VII) u. α-Ketovaleriansäure, die aber unter den Versuchsbedingungen bis zur Buttersäure abgebaut wird. Das Dehydratationsprod. (IX), das Dupont (l. c.) aus symm. Tetra-n-propylbutindiol (VIII) hergestellt haben will, konnte nicht erhalten werden; es entstand wie in anderen untersuchten Fällen X. Die Darst. der den untersuchten Dieninen entsprechenden Triene mit konjugiertem System gelang nicht; die katalyt. Hydrierung der Dienine zu Trienen gelang, wie erwähnt, nicht, u. die Acetylenglykole ließen sich zwar katalyt. zu den Äthylenglykolen hydrieren, deren Dehydratation aber führte nur zu Dihydrofuranen. Auch mit Maleinsäureanhydrid lieferten I u. II nur amorphe Prodd., in denen KW-stoff u. Anhydrid im Verhältnis 1 : 2 enthalten waren.



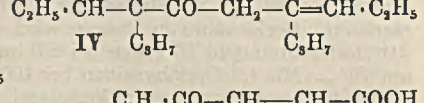
I



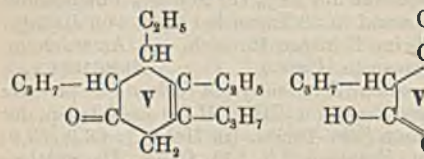
II



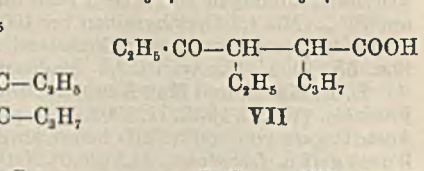
III



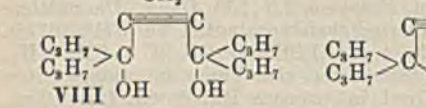
IV



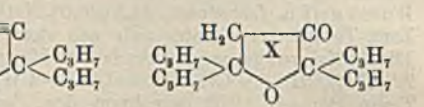
V VI



VII



VIII IX



X

Versuche. *symm. Dimethyldiamylbutindiol A*, $C_{16}H_{30}O_2$. Aus Acetylen u. Methylamylketon. Aus PAe. F. 86—87°. — *symm. Dimethyldiamylbutindiol B*, $C_{16}H_{30}O_2$. Neben dem vorigen. Kp.$_2$ 144—146°. — *6,9-Dimethyltetradecadien-(5,9)-in-(7)*, $C_{16}H_{26}$ (II). Aus dem Gemisch der beiden Diole mit H_2SO_4. Kp.$_{0,5}$ 95—98°. n_D^{20} = 1,4866, d^{20}_4 = 0,8241. — *4,7-Dipropyldecan*, $C_{16}H_{34}$. Aus I in Eg. mit Platinoxyd-Platinschwarz u. H_2. Kp.$_{1,5}$ 92—93°, n_D^{20} = 1,4368, d^{20}_4 = 0,7841. — *6,9-Dimethyltetradecan*, $C_{16}H_{34}$. Aus II. Kp.$_{1,5}$ 103—104°. n_D^{20} = 1,4348, d^{20}_4 = 0,7787. — Das amorphe Maleinsäureanhydridaddukt aus II schmolz bei 163, das aus I bei 159°. — *4,5-Diäthyl-3,6-dipropylcyclohexen-(3)-on*, $C_{16}H_{28}O$ (V). Aus I wie oben angegeben. Kp.$_{0,7}$ 107—110°. n_D^{20} = 1,4810, d^{20}_4 = 0,8995. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{22}H_{32}O_4N_4$, aus A. scharlachrote Nadeln, F. 97—98°. — *1,2-Diäthyl-3,6-dipropylcyclohexan*, $C_{16}H_{32}$. Aus V in Eg. mit H_2 u. Platinoxyd-Platinschwarz. Kp.$_{1,5}$ 97—100°. n_D^{20} = 1,4579, d^{20}_4 = 0,8370. — *γ-Keto-α-propyl-β-äthylcapronsäure*, $C_{11}H_{20}O_3$ (VII). Aus V durch Ozonisation. Kp.$_{0,6-0,7}$ 110—112°. *Semicarbazon*, $C_{12}H_{23}O_3N_3$, F. 194—195°. Neben VII entstand noch eine neutrale Verb. der Formel $C_5H_8O_2$ (?). Kp.$_{0,1}$ 82—88°, n_D^{20} = 1,4710, d^{20}_4 = 1,043. — *4,5-Dibutyl-3,6-dimethylcyclohexen-(3)-on*, $C_{16}H_{28}O$. Aus II wie oben. Kp.$_{1,5}$ 128—131°. n_D^{20} = 1,4750, d^{20}_4 = 0,8958. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{22}H_{32}O_4N_4$, carminrote Tafeln vom F. 104—105°. — *1,2-Dibutyl-3,6-dimethylcyclohexan*, $C_{16}H_{32}$. Aus dem vorigen durch Red. Kp.$_{1,5}$ 101—103°; n_D^{20} = 1,4533; d^{20}_4 = 0,8306. — *2,2,5,5-Tetrapropyl-3-ketotetrahydrofuran*, $C_{16}H_{30}O_2$ (X). Aus VIII in schwefelsaurer Mercurisulfatlsg. Kp.$_{0,9}$ 96—100°. n_D^{20} = 1,4609, d^{20}_4 = 0,9003. — *2,5-Dimethyl-2,5-diamyl-3-ketotetrahydrofuran*, $C_{16}H_{30}O_2$. Aus Dimethyldiamylbutindiol wie beim vorigen. Kp.$_1$ 112—113°. n_D^{20} = 1,4494; d^{20}_4 = 0,8977. — *Symm. Tetrapropylbutendiol*, $C_{16}H_{32}O_2$. Aus VIII in A. mit 1 Mol. H_2. Viscoses Öl vom Kp.$_{1,5}$ 136—138°. — *2,2,5,5-Tetrapropyl-2,5-dihydrofuran*, $C_{16}H_{30}O$. Aus dem vorigen durch W.-Abspaltung. Kp.$_{1,5}$ 92—94°. n_D^{20} = 1,4635, d^{20}_4 = 0,8510. — *Symm. Dimethyldiamylbutendiol*, $C_{16}H_{32}O_2$. Aus Dimethyldiamylbutindiol (niedriger schmelzendes Isomeres) wie oben. Kp.$_{0,1}$ 128—130°. n_D^{20} = 1,4657; d^{20}_4 = 0,9022. Ebenso entstand aus dem höher

schmelzenden Isomeren ein Präparat vom Kp.$_2$ 149—151°. — *2,5-Dimethyl-2,5-diamyl-2,5-dihydrofuran*, $C_{16}H_{30}O$. Aus dem vorigen (erstes oder zweites Präparat). Kp.$_3$ 100 bis 101°. $n_D^{20} = 1{,}4445$. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 1655—62. April 1933. Urbana, Illinois, Univ.) Bergmann.

Ralph A. Jacobson und **Wallace H. Carothers**, *Acetylenpolymere und ihre Derivate.* 8. Mitt. *α-Alkyl-β-vinylacetylene.* (7. vgl. C. **1933**. I. 3305.) Natriumvinylacetylid (7. Mitt.) reagiert mit einfachen Alkylhalogeniden explosionsartig heftig. Die Rk. kann gemäßigt werden, indem man bei tiefen Tempp. arbeitet u. das Halogenid vorsichtig zu der Na-Verb. in fl. Ammoniak zufließen läßt. Wie Halogenide reagieren Alkylsulfate u. Alkylsulfonate. Die erhaltenen Verbb. polymerisieren sich beim Stehen. — *Vinylmethyl acetylen*, C_5H_6. Darst. mit Dimethylsulfat. Kp.$_{760}$ 59,2°. $d^{20}_4 = 0{,}7401$, $n_D^{20} = 1{,}4496$. — *Vinyläthylacetylen*, C_6H_8. Darst. mit Diäthylsulfat, weniger gut mit p-Toluolsulfonsäureäthylester. Kp.$_{758}$ 84,5—85,3°. $d^{20}_4 = 0{,}7492$, $n_D^{20} = 1{,}4522$. — *Vinylbutylacetylen*, C_8H_{12}. Darst. mit Butylbromid. Kp.$_{61}$ 62—63°. $d^{20}_4 = 0{,}7830$, $n_D^{20} = 1{,}4592$. — *Vinylheptylacetylen*, $C_{11}H_{18}$. Darst. mit Heptylbromid. Kp.$_9$ 74,5°. $d^{20}_4 = 0{,}7962$, $n_D^{20} = 1{,}4606$. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 1622—24. April 1933. Wilmington, Delaware, E. I. du Pont de Nemours & Co.) Bergmann.

Ralph A. Jacobson und **Wallace H. Carothers**, *Acetylenpolymere und ihre Derivate.* 9. Mitt. *1-Alkyl-2-chlor-1,3-butadiene und ihre Polymere.* 4. Mitt. *über neue synthetische Kautschuke.* (8. vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an frühere Unterss. über die Beeinflussung der Polymerisation von Chloropren durch Substituenten untersuchen Vff. die 1-substituierten Chloroprene, die durch Addition von HCl an die in der vorst. ref. Mitt. beschriebenen Alkylvinylacetylene entstehen. Die HCl-Addition geht langsamer als beim Chloropren, sehr wahrscheinlich infolge der verminderten Wasserlöslichkeit. Die Konst. der farblosen, charakterist. riechenden Stoffe ergibt sich aus der Fähigkeit, mit α-Naphthochinon Additionsprodd. zu liefern, die sich in α-Alkyl-β-chloranthrachinone umwandeln lassen. Die Addition von HCl führt wahrscheinlich nicht direkt zu den 1-Alkyl-2-chlor-1,3-butadienen $R \cdot CH_2—C(Cl)—CH—CH_2$, sondern über die Zwischenstufe $R \cdot CH—C(Cl)—CH \cdot CH_2Cl$. Die Polymerisation der neuen Chloroprenhomologen verläuft viel langsamer als die des Chloroprens selbst beim Bestrahlen (bei der Methylverb. dauert sie etwa 6 bis 7 Wochen). Die Prodd. sind kautschukähnlich, aber in ihrer Qualität viel schlechter als Polychloropren; am besten ist das aus der Methylverb. erhaltene Präparat. — *1-Methyl-2-chlor-1,3-butadien*, C_5H_7Cl. Aus Methylvinylacetylen. Kp.$_{759}$ 99,5—101,5°. $n_D^{20} = 1{,}4785$, $d^{20}_4 = 0{,}9576$. — *1-Methyl-2-chloranthrachinon*, $C_{15}H_9O_2Cl$. Aus dem vorigen mit α-Naphthochinon; Oxydation mit Luftsauerstoff in alkal. Suspension. Aus Eg. F. 181°. — *1-Äthyl-2-chlor-1,3-butadien*, C_6H_9Cl. Aus Äthylvinylacetylen. Kp.$_{117}$ 68,2—69°. $n_D^{20} = 1{,}4770$, $d^{20}_4 = 0{,}9390$. — *1-Äthyl-2-chloranthrachinon*, $C_{16}H_{11}O_2Cl$. Aus A. F. 151—152°. — *1-Butyl-2-chlor-1,3-butadien*, $C_8H_{13}Cl$. Aus Butylvinylacetylen. Kp.$_{18}$ 64—65°. $n_D^{20} = 1{,}4794$, $d^{20}_4 = 0{,}9366$. — *1-Butyl-2-chloranthrachinon*, $C_{18}H_{15}O_2Cl$. Aus Methanol F. 129—130°. — *1-Heptyl-2-chlor-1,3-butadien*, $C_{11}H_{19}Cl$. Aus Heptylvinylacetylen. Kp.$_1$ 74—76°. $n_D^{20} = 1{,}4785$, $d^{20}_4 = 0{,}9141$. — *1-Heptyl-2-chlor-4,4 a,9,9 a-tetrahydro-9,10-anthrachinon*, $C_{21}H_{25}O_2Cl$. Aus dem vorigen mit α-Naphthochinon. Aus Methanol F. 96—98°. — *1-Heptyl-2-chloranthrachinon*, $C_{21}H_{21}O_2Cl$. Aus dem vorigen wie oben. Aus A. F. 112,5 bis 113,5°. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 1624—27. April 1933. Wilmington, Delaware, E. I. du Pont de Nemours & Co.) Bergmann.

Wallace H. Carothers und **Gerard J. Berchet**, *Acetylenpolymere und ihre Derivate.* 10. Mitt. *Die Chlorierung der HCl-Additionsprodukte von Vinylacetylen.* (9. vgl. vorst. Ref.) 4-Chlorbutadien-(1,2) (I) liefert bei der Chlorierung zwei Verbb. $C_4H_5Cl_3$. Die eine gibt mit Permanganat α,β-Dichlorpropionsäure u. ist danach 1,2,3-Trichlorbuten-(3) (IV), die andere Chloressigsäure u. ist danach 1,3,4-Trichlorbuten-(2) (V). Bei 40 bis 50° bildet sich überwiegend V, bei —60 bis —70° überwiegend IV. Weitergehende Chlorierung von I führt zu einer Verb. $C_4H_5Cl_5$, zweifellos 1,2,3,3,4-Pentachlorbuten (VII). Stets bilden sich etwa 20% undestillierbare Prodd. Bei der Chlorierung von Chloropren (II) erhält man davon bis 50%; es entsteht als Hauptprod. (durch 1,4-Addition) 1,3,4-Trichlorbuten-(2) (V). Aus 2,4-Dichlorbuten-(2) (III) erhält man bei der Chlorierung IV, VII u. ein Tetrachlorbutan, das als 1,2,3,3-Tetrachlorbutan (VI) angesprochen wird: es entsteht aus III durch Addition von Cl_2 u. geht durch HCl-Abspaltung u. neuerliche Chloranlagerung über IV in VII über. Da aber VI

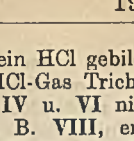
eine stabile Substanz darstellt u. da weiter bei erhöhter Temp. kein HCl gebildet wird u. nur VI sich bildet, während bei tiefer unter Entw. von HCl-Gas Trichlorbuten oder Pentachlorbuten (IV, VII) entsteht, nehmen Vff. an, daß IV u. VI nicht auseinander, sondern aus einem gemeinsamen Zwischenprod., z. B. VIII, entstehen, das durch Addition eines Chlormol. an dem unvollständig mit Elektronen besetzten C-Atom der akt. Form von III zustande kommt u. durch Umlagerung in VI, durch Abspaltung von HCl u. Umlagerung in IV übergeht.

I CH_2=C=CH—CH_2Cl II CH_2=CCl·CH=CH_2

III CH_3·CCl=CH·CH_2Cl IV CH_2=CCl—CHCl—CH_2Cl

V CH_2Cl·CCl=CH·CH_2Cl VI CH_3·CCl_2—CHCl·CH_2Cl

VII CH_2Cl·CCl_2·CHCl·CH_2Cl



VIII

Versuche. *1,2,3-Trichlorbuten-(3)*, $C_4H_5Cl_3$ (IV). Kp.$_{10}$ 40—41°. d^{20}_4 = 1,3430, n_D^{20} = 1,4944. — *1,3,4-Trichlorbuten-(2)*, $C_4H_5Cl_3$ (V). Kp.$_{10}$ 64—65°. d^{20}_4 = 1,3843. n_D^{20} = 1,5175. — *1,2,3,3-Tetrachlorbuten*, $C_4H_6Cl_4$ (VI). Kp.$_{32}$ 90°; Kp.$_{10}$ 55—57°. d^{20}_4 = 1,4204, n_D^{20} = 1,4958. — *1,2,3,3,4-Pentachlorbutan*, $C_4H_5Cl_5$ (VII). Kp.$_{10}$ 85°. d^{20}_4 = 1,5543, n_D^{20} = 1,5157. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 1628—31. April 1933. Wilmington, Delaware, E. I. Du Pont de Nemours & Co.) Bergmann.

Gerard J. Berchet und **Wallace H. Carothers**, *Acetylenpolymere und ihre Derivate.* 11. Mitt. *2,3-Dichlorbutadien-1,3 und 1,2,3-Trichlorbutadien-1,3.* (10. vgl. vorst. Ref.) Behandeln von 1,2,3-Trichlorbuten-3 mit einem geringen Überschuß von ca. 6-n. methylalkoh. KOH bei 10—15° liefert, ohne daß Nebenprodd. erhalten wurden, *2,3-Dichlorbutadien-1,3*, $C_4H_4Cl_2$ (I), Kp.$_{85}$ 41—43°; Kp.$_{760}$ 98°; n_D^{20} = 1,4890; $D.^{20}_4$ 1,1829. In weniger guter Ausbeute wird I erhalten durch Einw. von methylalkoh. KOH bei 10—18° auf 1,2,3,4-Tetrachlorbutan. — Behandeln von 1,2,3,3,4-Pentachlorbutan mit alkoh. KOH bei Zimmertemp. ergibt ebenfalls rasch hauptsächlich *1,2,3-Trichlorbutadien-1,3*, $C_4H_3Cl_3$ (II), Kp.$_7$ 33—34°; n_D^{20} = 1,5262; $D.^{20}_4$ 1,4060; neben *1,2,2,3-Tetrachlorbuten-3*, $C_4H_4Cl_4$ (III), Kp.$_7$ 41—42°; n_D^{20} = 1,5133; $D.^{20}_4$ 1,4602. Oxydation von III mit wss. $KMnO_4$ führt zu α,α,β-Trichlorpropionsäure, F. 48—50°. — Unter gewöhnlichen Bedingungen polymerisiert sich I vollständig in ca. 24 Stdn., bei 85—90° in ca. 40 Min., also ca. 7-mal so schnell als Chloropren u. ca. 7000-mal so schnell als Isopren. Die Polymerisation wird gehemmt durch Hydrochinon u. beschleunigt durch Luft oder Benzoylperoxyd. II polymerisiert sich viel langsamer als Chloropren, erst nach einem Monat ist die Polymerisation anscheinend beendet. Weder bei I, noch bei II sind die Polymerisationsprodd. kautschukähnlich. In bezug auf Polymerisationsgeschwindigkeit ordnen sich die bisher bekannten Chlorbutadiene folgendermaßen: $\beta,\gamma \gg \beta \gg \alpha,\beta,\gamma > \alpha \gg \alpha,\beta,\gamma,\delta$. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2004—08. Mai 1933.) Behrle.

Wallace H. Carothers, *Acetylenpolymere und ihre Derivate.* 12. Mitt. *Die Addition von Thio-p-kresol an Divinylacetylen.* (11. vgl. vorst. Ref.) Die Konst. von *Divinylacetylen*, CH_2:CH·C:C·CH:CH_2, wird bewiesen aus der Konst. u. den Rkk. von *1,6-Di-p-tolylmercaptohexin-3*, $C_{20}H_{22}S_2$ = [C_7H_7·S·CH_2·CH_2·C:]$_2$ (I), Krystalle (aus A. u. Essigsäure), F. 74,5—75,5°, das entsteht aus 1 Mol. Divinylacetylen u. 2 Moll. Thio-p-kresol bei 10-tägigem Stehenlassen. Die Rk. wird durch Belichtung stark beschleunigt, sie war am Hg-Bogen in ca. 5 Stdn. beendet. — Oxydation von I mit $KMnO_4$ in Aceton ergibt *β-p-Tolylsulfonpropionsäure*, $C_{10}H_{12}O_4S$ = C_7H_7·SO_2·CH_2·CH_2·CO_2H, F. 110—113°; von I in CCl_4-Lsg. u. 3-n. H_2SO_4 mit gepulvertem $KMnO_4$ *1,6-Di-p-tolylsulfonhexandion-3,4*, $C_{20}H_{22}O_6S_2$, Nadeln, F. 200—201°; von I in Chlf.-Lsg. u. 3-n. H_2SO_4 mit gepulvertem $KMnO_4$ *1,6-Di-p-tolylsulfonhexin-3*, $C_{20}H_{22}O_4S_2$, Nadeln (aus Butylacetat), F. 157—158°. — Einw. von Br in Chlf. auf I unter Bestrahlung liefert *1,6-Di-p-tolylsulfon-3,4-dibromhexen-3*, $C_{20}H_{22}O_4Br_2S_2$, F. 172,5—173,5°; von k. konz. H_2SO_4 auf I *1,6-Di-p-tolylsulfonhexanon-3*, $C_{20}H_{22}O_5S_2$, Krystalle (aus A.), F. 134—135°; von überschüssiger n-Bromlsg. auf I in Chlf. u. Titration des überschüssigen Br mit Thiosulfat *1,6-Di-p-tolylmercapto-3,4-dibromhexen-3*, $C_{20}H_{22}Br_2S_2$, Krystalle (aus A. + Ä.), F. 46—47,5°. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2008—12. Mai 1933.) Behrle.

Donald D. Coffman und **Wallace H. Carothers**, *Acetylenpolymere und ihre Derivate.* 13. Mitt. *Die Wirkung von Chlor auf Divinylacetylen.* (12. vgl. vorst. Ref.) Divinylacetylen (I) reagiert mit Cl unter Bldg. eines fl. Dichlorids (II) u. Tetrachlorids (III), eines krystallinen Hexachlorids (IV) u. eines sirupartigen Prod., das annähernd die Zus. des Hexachlorids, aber ein höheres Mol.-Gew. hat. Die 3 monomeren Prodd. entstehen jedes aus seinem Vorläufer durch 1,4-Addition. — *1,4-Dichlorhexatrien-2,3,5,*

$C_6H_6Cl_2$ (II), durch Einleiten von Cl in eine Lsg. von I in CCl_4 bei —50° oder durch Chlorieren von I in CCl_4 bei 0° neben anderen Prodd., oder in sehr geringer Menge bei Einw. von wss. HOCl auf I, bewegliche Fl. mit scharfem charakterist. Geruch; Kp.$_1$ 38°; Kp.$_3$ 45—46°; $D.^{20}_4$ 1,1807; n_D^{20} = 1,5195; polymerisiert sich beim Stehen sehr langsam. Wird durch H (+ PtO_2) in Essigester reduziert zu n-Hexan; mit sd. wss. Na_2CO_3 wird pro Mol 1 Chloridion frei; Oxydation mit wss. $KMnO_4$ liefert Chloressigsäure; Einleiten von Cl in die Lsg. in CCl_4 bei 5—10°, bis etwas über 1 Mol Cl absorbiert war, ergibt III; Einw. von methylalkoh. KOH bei 10—15° führt zu *3-Chlorhexatetraen-1,3,4,5*, C_6H_5Cl, Kp.$_{760}$ 127° (unter Zers.); Kp.$_{163}$ 82°; $D.^{20}_4$ 0,9997; n_D^{20} = 1,5280, dessen Red. n-Hexan u. dessen Oxydation mit $KMnO_4$ Oxalsäure liefert. — 12-std. Schütteln von II mit HCl (D. 1,18) u. CuCl bei 27° ergibt *1,4,4-Trichlorhexadien-2,5*, $C_6H_7Cl_3$, Kp.$_4$ 100 bis 103°, $D.^{20}_4$ 1,3036; n_D^{20} = 1,5585, dessen Permanganatoxydation zu Chloressigsäure führt, u. dessen 3 Chloratome gegen wss. Na_2CO_3 reaktiv sind. — *1,3,4,6-Tetrachlorhexadien-2,4*, $C_6H_6Cl_4$ (III), durch Einleiten von Cl in I bei —40 bis —50° neben II u. anderen Prodd., Kp.$_2$ 84—89°; $D.^{20}_4$ 1,4013; n_D^{20} = 1,5465; wird mit $KMnO_4$ zu Chloressigsäure oxydiert, enthält 2 gegen wss. Na_2CO_3 reaktive Cl-Atome; wird von Cl bei 60—70° (8 Stdn.) chloriert zu IV. Behandlung von III mit methylalkoh. KOH bei 10—15° liefert *1,3,4-Trichlorhexatrien-2,4,5*, $C_6H_5Cl_3$, Kp.$_1$ 50°; $D.^{20}_4$ 1,3132; n_D^{20} = 1,5517, u. *3,4-Dichlorhexatetraen-1,2,4,5*, $C_6H_4Cl_2$ (V), Kp.$_8$ 38—40°; $D.^{20}_4$ 1,1819; n_D^{20} = 1,5456. — *1,2,3,4,5,6-Hexachlorhexen-3*, $C_6H_6Cl_6$ (IV), durch 12-std. Einleiten von Cl in I in CCl_4, Kp.$_2$ 110—112°; Krystalle, aus PAe., F. 58—59°; Hauptprod. der Rk. ist ein fast farbloser viscoser Sirup, der etwa 1—3% weniger Cl enthält, als das reine Hexachlorid; kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in Bzl. ergab 360 u. 370. — Die aufgeführten Cl-Verbb. zeigen außer V keine große Tendenz zur spontanen Polymerisation. Durch verstärkten Druck wird die Polymerisation stark beschleunigt, so wird bei 6000 at u. 25° II in 23 Stdn. in eine gelbe elast. M., u. 3-Chlorhexatetraen-1,3,4,5 in 20 Stdn. in eine harte koksähnliche M. umgewandelt. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2040—47. Mai 1933.) Behrle.

Donald D. Coffman, J. A. Nieuwland und **W. H. Carothers**, *Acetylenpolymere und ihre Derivate.* 14. Mitt. *Das Dihydrochlorid von Divinylacetylen.* (13. vgl. vorst. Ref.) *1,3-Dichlorhexadien-2,4* (Dihydrochlorid von Divinylacetylen), $C_6H_8Cl_2$ (I), durch 1-std. Schütteln von Divinylacetylen (II) mit 12-n. HCl u. CuCl; Kp.$_{17}$ 80—82° (an dem weiten Siedebereich gemessen sind vielleicht geometr. Isomere gegenwärtig), $D.^{20}_4$ 1,1456; n_D^{20} = 1,5271. Zeigt keine Neigung zu spontaner Polymerisation, ergab bei einem Druck von 6000 at während 39 Stdn. bei 49° eine dunkle, etwas elast. M. 110-std. Schütteln von II mit HCl (D. 1,187) u. wasserfreiem $CaCl_2$ führte zu I neben einem wahrscheinlich ein Monohydrochlorid darstellenden Prod. Oxydation von I mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. lieferte Essigsäure u. Chloressigsäure. — *1-Methoxy-3-chlorhexadien-2,4*, $C_7H_{11}OCl$, aus I durch Erhitzen mit methylalkoh. KOH, Kp.$_{30}$ 88—92°; n_D^{20} = 1,4928; $D.^{20}_4$ 1,0239. — *1-Acetoxy-3-chlorhexadien-2,4*, $C_8H_{11}O_2Cl$, aus I durch Erhitzen mit Na-Acetat in Eg., Kp.$_3$ 84—85°; $D.^{20}_4$ 1,0915; n_D^{20} = 1,4890. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 2048—51. Mai 1933. Wilmington, Delaware, E. I. du Pont de Nemours & Co.) Behrle.

P. Carré und **D. Libermann**, *Über die Alkylschwefligsäurechloride.* Wie früher (C. **1933**. I. 927) gezeigt, können die *Alkylschwefligsäurechloride* oder *Alkylchlorsulfite*, RO·SOCl, nicht immer durch Einw. von PCl_5 auf die Dialkylsulfite dargestellt werden. Die meisten prim. Alkylchlorsulfite sind aus den prim. Alkoholen u. $SOCl_2$ erhältlich; nur Allylalkohol u. die Benzylalkohole werden durch $SOCl_2$ in die entsprechenden Chloride übergeführt. Folgende Rkk. spielen sich ab:

$$R\cdot CH_2\cdot OH + SOCl_2 = R\cdot CH_2\cdot O\cdot SOCl \quad (1)$$

$$R\cdot CH_2\cdot O\cdot SOCl + R\cdot CH_2\cdot OH = SO(O\cdot CH_2\cdot R)_2 + HCl \quad (2)$$

$$SO(O\cdot CH_2\cdot R)_2 + SOCl_2 = 2\,R\cdot CH_2\cdot O\cdot SOCl \quad (3)$$

1 u. 2 sind schneller als 3, so daß die Ausbeute an Chlorsulfit von der Rk.-Dauer abhängt. Man gibt 1 Mol. Alkohol allmählich zu 1,15 Mol. $SOCl_2$ u. läßt 48 Stdn. bei Raumtemp. stehen; Ausbeuten vorzüglich. Neue *Chlorsulfite*: *n-Butyl-*, $C_4H_9O_2SCl$, Kp.$_{45}$ 88°; *β-Chloräthyl-*, $C_2H_4O_2SCl_2$, Kp.$_{300}$ 100—101°; *n-Heptyl-*, $C_7H_{15}O_2SCl$, u. *n-Decyl-*, $C_{10}H_{21}O_2SCl$, beide nicht unzers. destillierbar, daher charakterisiert als *n-Heptyl-n-propylsulfit*, $C_{10}H_{22}O_3S$, Kp.$_{18}$ 148—150°, u. *n-Decyläthylsulfit*, $C_{12}H_{26}O_3S$, Kp.$_{30}$ 188—190°. — Die sek. u. tert. Alkylchlorsulfite sind nach obigem Verf. nicht erhältlich. Isopropyl-, sek.-Butyl- u. sek.-Octylalkohol liefern hauptsächlich die Alkylchloride u. Alkylene, daneben die Dialkylsulfite; Cyclohexanol fast quantitativ Cyclo-

hexen; Methylphenylcarbinol u. tert.-Butylalkohol die Chloride. Die sek. Alkylchlorsulfite werden leicht durch Einw. von $SOCl_2$ auf die Dialkylsulfite erhalten:

$$SO(OR)_2 + SOCl_2 = 2\,RO \cdot SOCl.$$

Man läßt die Komponenten in 5 Teilen absol. Ä. 48 Stdn. stehen u. dest. So wurden fast quantitativ folgende *Chlorsulfite* erhalten: *Isopropyl-*, $C_3H_7O_2SCl$, Kp.$_{75}$ 71—73°; *sek.-Butyl-*, $C_4H_9O_2SCl$, Kp.$_{60}$ 75—77°; *Cyclohexyl-*, $C_6H_{11}O_2SCl$, nicht unzers. destillierbar, daher charakterisiert als *Cyclohexyl-n-propylsulfit*, $C_9H_{18}O_3S$, Kp.$_{60}$ 175—178°. — Die folgenden Chlorsulfite wurden durch Einw. von $SOCl_2$ auf ein gemischtes Sulfit dargestellt: $SO(OR)(OR') + SOCl_2 = RO \cdot SOCl + R'O \cdot SOCl$. Das andere Radikal ist passend zu wählen, damit die Trennung durch Dest. möglich ist. *Allyl-*, $C_3H_5O_2SCl$, Kp.$_{10}$ 32°; *Benzyl-*, $C_7H_7O_2SCl$, charakterisiert als *Benzylmethylsulfit*, $C_8H_{10}O_3S$, Kp.$_{18}$ 137—138°; *tert.-Butyl-*, $C_4H_9O_2SCl$, charakterisiert als *tert.-Butyl-n-propylsulfit*, $C_7H_{16}O_3S$, Kp.$_{30}$ 99—100°. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 1419—21. 8/5. 1933.) Lindenbaum.

Paul Fleury und **Raoul Paris**, *Vergleichende Wirkung der Überjodsäure auf α- und β-Glycerinphosphorsäure.* (Vgl. C. **1933**. I. 1931.) Nach den bisherigen Erfahrungen sollte β-Glycerinphosphorsäure, welche keine benachbarten alkoh. Funktionen mehr besitzt, der Wrkg. der HJO_4 widerstehen, dagegen die α-Säure, welche noch ein α-Glykol ist, durch das Agens oxydiert werden. Dies ist tatsächlich der Fall, denn eine angesäuerte Lsg. des α-Na-Salzes wird durch überschüssige HJO_4 bei 20—22° in längstens 10 Min. völlig oxydiert, während eine Lsg. des β-Salzes auch nach 24 Stdn. nicht merklich verändert ist. Die Menge der reduzierten HJO_4 entspricht dem Verschwinden von 1 Atom O pro Mol. α-Säure. In der Rk.-Fl. ist mittels des Dimedonverf. 1 Mol. Formaldehyd nachweisbar. Andererseits ergibt die Best. des Hg^{II}-reduzierenden Vermögens Werte, welche, in Formaldehyd ausgedrückt, 2 Moll. entsprechen. Es muß also noch eine andere reduzierende Verb., wahrscheinlich mit einer Aldehydfunktion, in der Lsg. vorhanden sein. Man kann diese Tatsachen durch folgende Gleichung formulieren: $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot PO(OH)_2 + O = H \cdot CHO + CHO \cdot CH_2 \cdot O \cdot PO(OH)_2 + H_2O$. Das gebildete aldehyd. Prod. wäre demnach der *Phosphorsäureester des Glykolaldehyds*. Vff. haben versucht, diese Verbb. mittels des Ba-Salzes zu isolieren. In der schließlich resultierenden Lsg. konnten der Phosphorsäurerest u. die Aldehydgruppe nachgewiesen werden. Für das Ba-Salz ergab sich aus den analyt. Daten ein mittleres Mol.-Gew. von 316, entsprechend der Formel $CHO \cdot CH_2 \cdot O \cdot PO_3Ba + 2$ oder $2^1/_2\,H_2O$. — Die Wrkg. der HJO_4 auf α-Glycerinphosphorsäure ist sehr regelmäßig u. wird durch anwesende β-Säure nicht gestört. Die α-Säure kann so leicht in Ggw. der β-Säure bestimmt werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 1416—18. 8/5. 1933.) Lb.

W. H. Hatcher und **C. T. Mason**, *Die Viscositäten von Acetaldehyd und Paraldehyd.* Die Messungen wurden in einem besonders konstruierten App. (Abbildung vgl. Original) unter Luftabschluß ausgeführt. *Acetaldehyd*, D.^{15} 0,7865, $\eta_{15} = 0{,}02456$. *Paraldehyd*, D.^{15} 0,9963, $\eta_{15} = 0{,}1359$. Die Viscosität von Gemischen der beiden Aldehyde ist stets geringer als die für die idealen Systeme berechneten; z. B. beträgt die Viscosität eines Gemisches von je 50% nur 63% des berechneten Wertes. (Canad. J. Res. **8**. 402—03. April 1933. Montreal, Mc Gill Univ.) Ostertag.

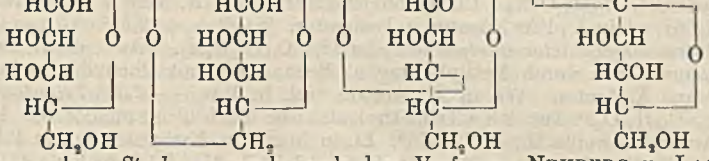
R. L. Shriner, **J. M. Fulton** und **D. Burks jr.**, *Das ternäre System Palmitin-, Margarin- und Stearinsäure.* Das Schmelzdiagramm von Palmitin- u. Stearinsäure zeigt die Bldg. einer beim Schmelzen zerfallenden Verb. im wahrscheinlichen Verhältnis 1:1 an. Die eutektische Temp. ist 53,6° (bei 0,725 Mol. Palmitinsäure u. 0,275 Mol. Stearinsäure). Zwischen Stearinsäure u. Margarinsäure — für deren Reindarst. eine genaue Vorschrift (Cetylalkohol ⟶ Cetylbromid ⟶ Cetylcyanid ⟶ Margarinsäure) angegeben ist — u. ebenso zwischen Palmitinsäure u. Margarinsäure bestehen keine Verbb. Beide Male gibt es eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen, woraus die schwierige Abtrennbarkeit der Margarinsäure aus solchen Gemischen folgt. An dem räumlichen Modell der ternären Gemische zeigte sich, daß der ternäre eutekt. Punkt sehr nahe der Palmitinsäureachse liegt (Erstarrungspunkt 52,9° bei 0,68 Mol. Palmitinsäure, 0,16 Mol. Margarinsäure u. 0,16 Mol. Stearinsäure). Zweitens verschwindet die durch die Bldg. der erwähnten Verb. bedingte Konvexität der Oberfläche auf Zusatz von Margarinsäure zu der Mischung. Bei Zusatz von Margarinsäure zu der äquimol. Mischung der beiden anderen Säuren sinkt der Erstarrungspunkt, wenn auch nicht stark (Minimum bei 55,75° für 0,425 Mol. Stearin- u. Palmitinsäure, 0,15 Mol. Margarinsäure). Diese Abweichung kann nur bei Best. des Erstarrungspunktes, nicht aber bei der gewöhnlichen F.-Best. beobachtet werden. Es werden folgende Sinterungs-

(Verflüssigungs)-Punkte angegeben: Palmitinsäure 62,2 (62,4), Margarinsäure 59,9 (60,0), Stearinsäure 69,6 (69,8), Palmitinsäure-Stearinsäure (1 : 1) 57,5 (60,0), bei Wiederschmelzen 58,0 (59,0), diese Verb. + Margarinsäure 56,6 (59,6); Palmitinsäure (0,425) + Stearinsäure (0,425) + Margarinsäure (0,15) 57,6 (60,6). (J. Amer. chem. Soc. **55**. 1494—99. April 1933. Urbana, Illinois, Univ.) Bergmann.

Burckhardt Helferich und **Georg Sparmberg**, *Krystallisierte 6-β-d-Galaktosido-d-glucose.* Vff. gewinnen 6-β-d-Galaktosido-d-glucose (vgl. C. **1927**. I. 1290) krystallisiert. Sie ist in vielen Eigg. der *Allolactose* von Polonovski u. Lespagnol (C. **1932**. II. 2447) sehr ähnlich.

Versuche. *Octaacetyl-6-β-d-galaktosido-d-glucose.* Ausbeute 70% der Theorie. — *6-β-d-Galaktosidoglucose*, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Aus dem vorigen mit Natriummethylat in Chlf. bei —15°. Feine Nädelchen aus wss. A.-CH_3OH vom F. 174—176° unter Zers. $[\alpha]_D^{18}$ = +54,2° ⟶ +30,7° (W.). *Osazon*, F. 188—189° unter Zers., $[\alpha]_D^{18}$ = —74,5° ⟶ —51,6° (Pyridin). (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 806—07. 7/6. 1933.) Erlbach.

Motoi Onuki, *Über die Konstitution der Stachyose, des Tetrasaccharids aus Stachys tuberifera* N_D. Ausführliche Darst. der C. **1932**. II. 1007 kurz referierten u. weiterer Arbeiten des Vf. Nachzutragen ist: Das Vorliegen von 14 OH-Gruppen wird durch Darst. einiger Acylderivv. nachgewiesen, desgleichen 4 primäre OH-Gruppen durch Herst. einer Tetratritylverb. — Methyliert man nach der Spaltung der Tetradekamethylstachyose das entstandene Gemisch, so können *2,3,4,6-Tetramethylglucopyranose* u. *-galaktopyranose* isoliert werden (als Anilide), die Zucker liegen also als ⟨1,5⟩-Ringformen vor. — Die Spaltung von Undekamethylmanninotrionsäure mit 2-n. HCl liefert noch eine Trimethylgalaktose, die durch mehrere Umwandlungen — in 2,3,4,6-Tetramethylgalaktopyranose, in 2,3,4-Trimethylgalaktonsäure-δ-lacton, in 6-Trityl-2,3,4-trimethylgalaktose — u. direkten Vergleich mit einem synthet. Prod. als *2,3,4-Trimethylgalaktopyranose* identifiziert wird. — Die Struktur der Stachyose ist demnach eindeutig im Sinne folgender Formel festgelegt.



Versuche. *Stachyose* wurde nach dem Verf. von Neuberg u. Lachmann (C. **1910**. I. 1234) mit einigen Änderungen dargestellt. Lufttrocken enthält sie 4,5 Mol. W. (vgl. Tanret, C. **1903**. II. 347), exsiccatortrocken 1,5 Mol. Das gesamte W. wird bei 115° im Vakuum abgegeben. F. 100°, wasserfrei etwa 170°, nach Sintern bei 140°, $[\alpha]_D^{20}$ = +139,2° (W., *c* = 1,027), wasserfrei +146,34° (W., *c* = 2,05). — *Tetradekaacetylstachyose*, $C_{52}H_{70}O_{35}$. Durch Acetylierung mit Acetanhydrid-Natriumacetat oder in Pyridin. Amorphe M., l. in A. u. Aceton, unl. in W. F. ca. 95—96°, $[\alpha]_D^{22,5}$ = +120,2° (A., *c* = 1,023), +121,1° (Eg.). — *Tetradeka-p-nitrobenzoylstachyose*, $C_{122}H_{81}O_{63}N_{14}$. Darst. in Pyridin-Chlf.-Lsg. bei 15—20°. Ll in Aceton, wl. in Chlf., unl. in A., Ä., PAe. u. W. F. 166° aus Aceton + W. — *Tetradekamethylstachyose*, $C_{38}H_{70}O_{21}$. Stachyose wird nacheinander nach Haworth u. Purdie u. Irvine methyliert. Das Prod. kann im Hochvakuum unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln dest. werden. $[\alpha]_D^{25}$ = +153,3° (W.), +133,3° (Bzl.), +139,2° (Chlf.), +135,2° (A.), +120,3° (Ä.), +129,9° (Aceton), +137,1° (CH_3OH). — *Tetratritylstachyose*, $C_{100}H_{98}O_{21}$. Darst. nach Helferich aus Stachyose. Ll. in Aceton, Essigester u. Chlf., wl. in PAe. u. W. F. 167 bis 170°, $[\alpha]_D^{20}$ = +56,91° (Aceton, *c* = 1,052). — *Tetratrityldeka-p-nitrobenzoylstachyose*, $C_{170}H_{123}O_{51}N_{10}$. Aus dem vorigen mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin-Chlf. Amorphe M., ll. in Aceton, A. u. Essigester, wl. in PAe. F. 58—60°. — *Manninotriose*, nach Tanret dargestellt, krystallisiert mit 3 Mol. W., die bei 115° im Vakuum abgegeben werden. F. 150° (Sintern bei 140°), $[\alpha]_D^{20}$ = +174,57° (W., *c* = 0,527). Schmeckt schwach süß, reduziert Fehlingsche Lsg. — *Manninotrionsaures Calcium*, $C_{36}H_{62}O_{34}Ca \cdot 2\,H_2O$. Manninotriose wird nach Hudson u. Isbell (C. **1929**. II. 1652) mit Bromwasser oxydiert. $[\alpha]_D^{27}$ = +146,8° (W., *c* = 2,419). — *Undekamethylmanninotrionsäuremethylester*, $C_{30}H_{56}O_{17}$. Aus dem Calciumsalz durch Methylierung. Farbloser Sirup vom Kp.$_{0,04}$ 220—223°, n_D^{24} = 1,4646, $[\alpha]_D^{22}$ = +153,72° (W.),

+134,06° (A.), +138,39° (Chlf.), +134,14° (CH_3OH). — *Hydrolyse von Undekamethylmanninotriomsäuremethylester.* Der Ester wird mit 2 n. HCl 13 Stdn. auf 88—99° erhitzt. $[\alpha]_D^{21}$ = +146,23° ⟶ +86,87°. Mit $BaCO_3$ neutralisieren u. im Vakuum verdampfen. Mit Ä. werden die methylierten Galaktosen extrahiert u. aus dem Ba-Salz *2,3,5,6-Tetramethyl-d-gluconsäure* als γ-Lacton isoliert. $[\alpha]_D$ = +68,5° ⟶ 58,9° in W. — *Hydrolyse von Tetradekamethylstachyose.* Mit n. HCl bei 98° in 3 Stdn. $[\alpha]_D^{21,5}$ = +145,9° ⟶ +82,1°. Aufarbeitung durch Neutralisieren mit $BaCO_3$, Verdampfen im Vakuum, Extraktion mit A. u. Ä. u. fraktionierte Dest. im Hochvakuum. Erhalten werden: *1,3,4,6-Tetramethylfructose*, Kp.$_{0,12}$ 102—110°, n_D^{24} = 1,4487, $[\alpha]_D^{17,5}$ = +33,2° in W. *2,3,4,6-Tetramethylgalaktose*, Kp.$_{0,08}$ 120—135°, n_D^{24} = 1,4613, $[\alpha]_D^{17,5}$ = +52,4° (W.). Anilid, $C_{16}H_{25}O_5N$, vom F. 193°. — Das Spaltgemisch von Tetradekamethylstachyose wird mit CH_3OH-HCl glucosidifiziert, fraktioniert dest. u. die von 97—101° (0,02 mm) sd. Fraktion mit CH_3J u. Ag_2O methyliert. Nach Hydrolyse mit HCl wird mit Anilin erhitzt. Das erhaltene Anilidgemisch wird aus A. krystallisiert. *Tetramethylgalaktopyranoseanilid*, F. 193°, u. *2,3,4,6-Tetramethylglucopyranoseanilid*, F. 135°, $[\alpha]_D^{26}$ = +238,47° (Aceton, *c* = 0,78), werden erhalten. — Bei der Oxydation von Manninotriomsäure mit HNO_3 entsteht *Schleimsäure*, ebenso wie aus Lactose u. Stachyose. Die Ausbeute bestätigt das Vorhandensein von 2 Galaktoseresten. — Die äth.-l. Hydrolysenprodd. von Undekamethylmanninotriomsäure (vgl. oben) können nach der Glucosidifizierung mit CH_3OH-HCl getrennt werden (Dest. bei 0,08 mm) in *2,3,4,6-Tetramethylgalaktose* (Anilid F. 193°) u. *2,3,4-Trimethyl-d-galaktose.* Die letztere krystallisiert aus Essigester in langen Nadeln vom F. 85°, $[\alpha]_D^{28}$ = +157,14° (W., *c* = 0,28). Sie kann auch aus dem Anilidgemisch oder dem Gemisch mit Tetramethylgalaktose direkt isoliert werden. Kp.$_{0,02}$ 132°. — *2,3,4-Trimethylgalaktonsäurelacton*, $C_9H_{16}O_6$. Trimethylgalaktose wird nach Goebel (C. **1927**. II. 1144) mit BaJ_2-Jodlsg. in Ggw. von $Ba(OH)_2$ oxydiert. Farbloser Sirup, $[\alpha]_D^{27}$ = +91,97° (W., *c* = 1,718). Nach der Mutarotationskurve liegt die δ-Form vor. — *2,3,4-Trimethylgalaktonsäure*, $C_9H_{18}O_7$. Aus dem Lacton durch spontane Krystallisation erhalten. Lange Nadeln aus Aceton vom F. 107—108°, wl. in Ä., PAe. u. Essigester. $[\alpha]_D^{22}$ = +29,77° (W., *c* = 1,206). *Phenylhydrazid*, $C_{15}H_{24}O_6N_2$. Blaßgelbliche Platten aus A. vom F. 166—167°, ll. in A. u. CH_3OH, wl. in Ä., PAe., Aceton u. Essigester. $[\alpha]_D^{20}$ = +29,51° (A., *c* = 0,576). — *2,3,4,6-Tetramethylgalaktonsäurephenylhydrazid*, $C_{16}H_{20}O_6N_2$. Aus dem Trimethylgalaktonsäurelacton durch Methylierung u. Behandlung mit Phenylhydrazin. F. 135 bis 136° aus Ä.-Aceton. Wl. in Ä., Aceton, unl. in PAe. — *2,3,4-Trimethyl-6-tritylgalaktose*, $C_{28}H_{32}O_6$. Aus 2,3,4-Trimethylgalaktose nach Josephson (C. **1929**. II. 1396). Amorphe, weiße M., F. 72—75°. Ll. in Aceton u. Essigester, wl. in PAe. u. W. $[\alpha]_D^{20}$ = +33,33° (A., *c* = 0,36). — *1-Acetyl-2,3,4-trimethyl-6-tritylgalaktose*, $C_{30}H_{34}O_7$. Weiße, amorphe M. vom F. 93°, $[\alpha]_D^{20}$ = +12,35° (Chlf., *c* = 0,81). — Die beiden letzten Verbb., wie auch 2,3,4-Trimethylgalaktose selbst werden auch aus den Spaltprodd. der methylierten Aldobionsäure aus arab. Gummi erhalten (Vgl. Challinor, Haworth u. Hirst, C. **1931**. I. 2991.) (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **20**. 201—44. April 1933.) Erlbach.

L. Lemmel, *Über das Lignin und einige seiner Derivate.* II. Mitt. (I. vgl. C. **1933**. I. 933.) In Verfolgung seiner Unterss. über Phenollignine stellt Vf. *Orcinlignin* (I) u. *Acetylorcinlignin* (II) dar. Die Darst. von I erfolgt analog zu der in der I. Mitt. beschriebenen Darst. des Pyrogallollignins, F. 250—257°. Durch Acetylieren mit Acetanhydrid entsteht daraus **II**, F. 250—270°. (An. Soc. españ. Fisica Quim. **31**. 50—52. Jan. 1933. Madrid, Instituto Nacional de Fisica y Quimica.) Willstaedt.

L. Ruzicka, H. A. Boekenoogen und **H. J. Edelman**, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.* XXIII. *Über den Parachor und die Kompressibilität höhergliedriger Kohlenstoffringe.* (XXII. vgl. C. **1933**. I. 2807.) Vff. haben den Parachor ($P = (M/d)\gamma^{1/4}$; γ Oberflächenspannung, gemessen nach der Steighöhenmethode) bestimmt für folgende Verbb.: Cyclooctan 316,3, Cyclooctanon 324,2, Methylcyclopentadecan 622,1, 1-Methylcyclopentadecan-3-on (Muscon) 628,2, Cycloheptadecen-(9)-on-(1) (Zibeton) 650,5. Die „Ringkonstante" berechnet sich durch Subtraktion der berechneten von den gefundenen Werten zu 4,3 u. 3,2 für die Achtringderivv., zu —2,0 u. —4,8 für die Fünfzehnringkörper u. zu —10,5 für Zibeton. Die negativen Werte dürften kaum sicher von Null zu unterscheiden sein (beim Zibeton ist die Bedeutung der Doppelbindung nicht abzuschätzen), so daß sich ergibt, daß der Parachor ähnlich wie das Mol.-Vol. oberhalb des Achtrings den gleichen Wert wie bei den aliphat. Verbb. annimmt. — Bei den Ringverbb. steigt bekanntlich das spezif. Gewicht bis zu einem Maximum

beim Zehnring (bei den Ketonen) bzw. Vierzehnring (bei den KW-stoffen) — offenbar kommt den einzelnen Atomen in dieser Reihe ein größerer Schwingungsraum zu als in den aliphat. Verbb. oder den ganz hochgliedrigen Systemen. Ferner nimmt das Mol.-Vol. vom Dreiring an ab, bis es beim 8- oder 9-gliedrigen Ring denselben Betrag erreicht wie bei den aliphat. Verbb. Vff. haben in diesem Zusammenhang den mittleren Kompressionskoeff. für folgende Verbb. gemessen (E. Cohen, Z. physik. Chem. **84** [1913]. 41): Cyclohexan ($d^{45}_4 = 0{,}7547$) $\beta \times 10^6 = 117{,}7 — 32 \times 10^{-3} p$, $\beta_{mol} \times 10^3 = 13{,}1 — 3{,}6 \times 10^{-3} p$. — Cyclohexanon (0,9256) $\beta \times 10^6 = 69{,}4 — 14 \times 10^{-3} p$, $\beta_{mol} \times 10^3 = 7{,}35 — 1{,}5 \times 10^{-3} p$. — Methylcyclopentadecan (0,8431) $\beta \times 10^6 = 69{,}7 — 16 \times 10^{-3} p$, $\beta_{mol} \times 10^3 = 18{,}5 — 4{,}2 \times 10^{-3} p$. — Muscon (0,9046) $\beta \times 10^6 = 64{,}3 — 15 \times 10^{-3} p$, $\beta_{mol} \times 10^3 = 16{,}9 — 3{,}9 \times 10^{-3} p$. Offenbar nimmt der mittlere Kompressibilitätskoeff. mit steigender Ringgliederzahl ab. Aus Literaturangaben folgt, daß β_{mol} in der aliphat. Reihe mit steigendem Mol.-Gew. fast konstant bleibt — der geringe Wert beim Cyclohexan ist sehr auffällig. Beim Methylcyclopentadecan nähert sich der Wert dem aliphat. Normalwert: Bei einer aliphat. Verb. u. einem sehr großen Ring nähern sich die C-Atome zweier benachbarter etwa paralleler Ketten bei Kompression leichter als beim recht starren Sechsring, was insbesondere gut verständlich wird, wenn man nach Stoll u. Stoll-Comte (C. **1930**. II. 3269) annimmt, daß bei kleinen Ringen zwischen den Ringgliedern kein Schwingungsraum für die H-Atome ist, wohl aber bei großen. (Helv. chim. Acta **16**. 487—92. 2/5. 1933. Zürich, Eidgen. Techn. Hochsch., u. Utrecht, Univ.) Bergmann.

L. Ruzicka und **M. Stoll**, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. XXIV. Über den 23-gliedrigen Kohlenstoffring.* (XXIII. vgl. vorst. Ref.) Da zwischen dem 21- u. 29-gliedrigen Ringsystem keines mit ungerader C-Zahl bekannt ist u. da die physikal. Eigg. zwischen 22- u. 26-Ring bei den KW-stoffen, zwischen 21- u. 29-Ring bei den Monoketonen nur ungenügend bekannt sind, haben Vff. den 23-Ring hergestellt: Die nötige Dokosan-1,22-dicarbonsäure ist durch Elektrolyse des Na-Salzes von Brassylsäuremonomethylester leicht zugänglich. Ihr Cersalz gab bei der trockenen Dest. das Cyclotricosanon (in 2% Ausbeute), aus dem Cyclotricosan nach Clemmensen hergestellt wurde. Im spezif. Gewicht u. dem Mol.-Vol. schließt sich der 23-Ring ganz den nächsten Systemen an, beim F. u. der Mol.-Refr. sind kleine, aber nicht nennenswerte Abweichungen vorhanden. Das dimolekulare Diketon (46-Ring) konnte bemerkenswerterweise nicht aus den Nebenprodd. der Cersalzdest. gewonnen werden. — *Brassylsäuremonomethylester*, $C_{14}H_{26}O_4$. Aus dem Dimethylester mit methylalkoh. Lauge. Aus PAe. Blättchen, F. 49—50°. — *Dokosan-1,22-dicarbonsäure*, $C_{24}H_{46}O_4$. Durch Elektrolyse des Na-Salzes des vorigen in Methanol; Verseifung des Dimethylesters (aus Bzl. F. 68—70°). Aus Bzl. Pulver, F. 128—130°. Nebenher entstand ω-Dodecensäuremethylester, Kp.$_1$ 100—110°. — *Cyclotrikosanon*, $C_{23}H_{44}O$. Aus dem Cersalz des vorigen durch trockene Dest. bei 10 mm (bis über 500°); aus der bei 150—185° u. der bei 185—240° (bei 0,1 mm) sd. Fraktion. Reinigung über das *Semicarbazon*, $C_{24}H_{47}ON_3$ (Blättchen vom F. 174—176°). Kp.$_{0,02}$ 175—177°, F. 38,5—39°; $d^{43}_4 = 0{,}8761$; d^{20}_4 (ber.) $= 0{,}890$, $n_D^{43} = 1{,}4626$. Nebenher entsteht ein Keton, das ein Semicarbazon vom F. 111—118° liefert (wohl Methyldokosylketon). — *Cyclotrikosan*, $C_{23}H_{46}$. Aus dem vorigen nach Clemmensen. Kp.$_{0,1}$ 177°, F. 49—50°. $d^{55}_4 = 0{,}8305$; $d^{64}_4 = 0{,}8259$, ber. $d^{20}_4 = 0{,}849$, $n_D^{56} = 1{,}4558$. (Helv. chim. Acta **16**. 493—98. 2/5. 1933. Zürich, Eidgen. Techn. Hochsch., u. Genf, M. Naef u. Co.) Bergmann.

L. Ruzicka, M. Hürbin und **H. A. Boekenoogen**, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. XXV. Über die Einführung einer dreifachen Bindung in den 15- und den 17-gliedrigen Kohlenstoffring.* (XXIV. vgl. vorst. Ref.) Aus Tetraedermodellen läßt sich ein Ring, der eine Acetylenbindung enthält, nur aufbauen, wenn er wenigstens 10 Glieder besitzt (vgl. Ruggli, Liebigs Ann. Chem. **399** [1913]. 174). Vff. haben aus Cyclopentadecen u. Cycloheptadecen das Cyclopentadecin u. Cycloheptadecin hergestellt: Die Dibromide der ersteren KW-stoffe geben beim Behandeln mit alkoh. Lauge teilweise die ursprünglichen Äthylene, teilweise spalten sie ein Mol. HBr ab u. geben die monobromierten Äthylene. Unter energischeren Bedingungen in erneuter Operation erhält man die Acetylene, deren Struktur einwandfrei aus der Feststellung folgt, daß Ozonisation zu Pentadecan-1,15-disäure bzw. Heptadecan-1,17-disäure führt, daß also alle C-Atome erhalten bleiben. Ein Vergleich mit Literaturangaben zeigt, daß die Unterschiede zwischen gesätt. u. Acetylen-KW-stoffen in der aliphat. u. der cycl. Reihe fast gleich sind. Die Unterschiede zwischen ungesätt. u. gesätt., sowie zwischen ungesätt. u. Acetylen-KW-stoffen sind nicht beide Male gleich, doch sind die Diskrepanzen nicht

groß. Die Acetylenbindung hat also auf den Bau des 15- u. 17-Rings keinen merklichen Einfluß. Die Einführung zweier Acetylenbindungen in das Cyclotriakonta-1,16-dien (das auch das 1,15-Dien sein oder enthalten kann; C. **1932**. I. 664) gelang nicht: Die zweite Stufe der HBr-Abspaltung führte zu Verharzung. Ebensowenig glückte die Einführung eines Paares konjugierter Doppelbindungen in den 15-Ring u. die Einführung zweier solcher in den 30-Ring. 1,2-Dibromcyclopentadecan u. 1,2,16,17-Tetrabromcyclotriakontan gaben zwar mit Dimethylamin u. dem Jodmethyl die quaternären Ammoniumjodide; mit Ag_2O entstanden aber keine bromfreien Körper.

Versuche. *1-Bromcyclopentadecen-(1)*, $C_{15}H_{27}Br$. Aus Cyclopentadecen in CS_2 mit Brom; Kochen des Rohprod. mit alkoh. Lauge. In den Fraktionen vom Kp.$_{0,25}$ 128—130 u. 130—132°. — *Cyclopentadecin*, $C_{15}H_{26}$. Aus dem vorigen mit Ätzkali u. A. im Bombenrohr (4 Stdn. 150°, dann 15 Stdn. 170—175°). Kp.$_{14}$ 158—159°. d^{21}_4 = 0,8843, n_D^{21} = 1,4910. Hydrierung gibt Cyclopentadecan, Kp.$_2$ 125°, F. 61° (aus A.), Ozonisation *Pentadecan-1,15-disäure*, F. 111°, Reinigung über den mittels Diazomethan erhältlichen Dimethylester, aus Methanol F. 43—44°. — *1-Bromcycloheptadecen-(1)*, $C_{17}H_{31}Br$. Darst. aus Zibetan (Cycloheptadecen) wie oben. Kp.$_{0,5}$ 147—150°, d^{19}_4 = 1,090. — *Cycloheptadecin*, $C_{17}H_{30}$. Aus dem vorigen wie oben. Kp.$_{0,25}$ 127—128°, d^{22}_4 = 0,8840, n_D^{22} = 1,4869. Ozonisation gibt Heptadecandisäure, F. 119° (aus Methanol), Dimethylester, aus Methanol F. 52°. — Von *Dibromcyclotriacontadien* $C_{30}H_{54}Br$, wurden zwei Isomere gewonnen, die durch fraktionierte Dest. bei 0,2 mm getrennt wurden: aus Essigester F. 95—105° bzw. 63—69°. — *Cyclopentadecenyltrimethylammoniumjodid*, $C_{18}H_{36}NJ$. Aus dem Dibromid des Cyclopentadecens mit Dimethylamin in Bzl. (5 Stdn., 140—150°); Alkalischmachen, Ausäthern, Umsetzen mit Jodmethyl in Aceton. Aus Aceton F. ca. 230° (Zers.). — *Tetramethyldiaminocyclotriakontadiendijodmethylat*, $C_{36}H_{72}N_2J_2$. Analog aus Cyclotriakontadien. Aus A. F. 256°. (Helv. chim. Acta **16**. 498—505. 2/5. 1933. Zürich, Eidgen. Techn. Hochschule.) Bergmann.

H. Poltz, *Über die Dipolmomente einiger Benzolderivate*. Es ist bekannt, daß bei Toluolderivv. mit ungewinkelten Substituenten kein Orthoeffekt auftritt. Vf. untersucht die Nitro- u. Jodtoluole, bei denen am ehesten Abweichungen von der strengen Additivität der Substituentenmomente zu erwarten gewesen wären. Ferner wurden die Lutgertschen (C. **1932**. I. 27) Messungen an den Jodnitrobenzolen wiederholt, da seine Werte zu niedrig zu sein scheinen. In Bzl. bei 22° wurden folgende Werte gefunden: *Nitrobenzol* 3,96 ± 0,04 unter Vernachlässigung des Ultrarotglieds der Molekularpolarisation (sonst 3,93); *o-Nitrotoluol* $3{,}69_5$ ± 0,04 (3,66), *m-Nitrotoluol* 4,17 ± 0,04 (4,14), *p-Nitrotoluol* 4,45 ± 0,03 (4,42), *o-Jodtoluol* 1,33 ± 0,02 (1,21), *m-Jodtoluol* 1,67 ± 0,03 ($1{,}57_5$), *p-Jodtoluol* 1,80 ± 0,03 (1,71), *o-Jodnitrobenzol* $3{,}96 \pm 0{,}04_5$ (3,92). *m-Jodnitrobenzol* 3,47 ± 0,03 (3,43), *p-Jodnitrobenzol* $3{,}10 \pm 0{,}03$ ($3{,}04_5$). Bei den Nitrotoluolen u. Jodtoluolen ist tatsächlich bei allen Isomeren die Übereinstimmung zwischen berechnetem u. gefundenem Wert gut; beim o- u. p-Nitrotoluol scheint eine Anomalie angedeutet zu sein, die Vf. in Analogie zur Anomalie beim p-Nitroanilin setzen möchte. Bei den Jodnitrobenzolen ist nur in der m-Reihe (ber. 3,47) Übereinstimmung vorhanden; die berechneten Werte für o- u. p-Verb. sind 4,72 u. 2,63. Die Diskrepanz, die auch bei den Chlor- u. Bromderivv. auftritt, verschwindet, wenn man die theoret. Momente nach Smallwood u. Herzfeld (C. **1930**. II. 1042) berechnet. (Z. physik. Chem. Abt. B. **20**. 351—56. April 1933. Kiel, Physikal.-chem. Labor. d. Univ.) Bergmann.

Herbert H. Hodgson und **Ernest W. Smith**, *Die scheinbare anomale Labilität der 2-Nitrogruppe im 2,3-Dinitrotoluol. Ein Beispiel für den Umgekehrt-Feld-Effekt*. Im 3,4-Dinitrochlorbenzol u. 3,4-Dinitrotoluol läßt sich die 3-Nitrogruppe durch NH_2 oder OCH_3 ersetzen, weil das C-Atom 4 schwächer kationoid ist als das C-Atom 3. Im Gegensatz dazu tauscht 2,3-Dinitrotoluol die 2-Nitrogruppe aus (vgl. Kenner u. Parkin, J. chem. Soc. London **117** [1920]. 852); hier scheint ein Beispiel für das sehr verbreitete elektronenanziehende Feld außerhalb der CH_3-Gruppe vorzuliegen, das das negative Feld der 2-Nitrogruppe schwächt u. dadurch den kationoiden Charakter des C-Atoms 2 über den von 3 erhöht, so daß das anionoide Reagens vorzugsweise an 2 eingreift. Ähnliche Beispiele sind 2,5-Dinitro- u. 2-Chlor-5,6-dinitrotoluol (Morgan u. Drew, J. chem. Soc. London **117** [1920]. 786). — *3-Nitro-o-toluidin* (CH_3 = 1), durch Nitrierung von Acet-o-toluidid mit HNO_3 (D. 1,5) u. Acetanhydrid in Eg. u. Kochen mit konz. HCl. *3,3'-Dinitro-2,2'-azoxytoluol*. Man gießt eine Lsg. von 10 g 3-Nitro-o-toluidin in 100 ccm A. in ein Gemisch aus 375 ccm W., 50 g K_2SO_4 u. 100 g

konz. H_2SO_4 u. schüttelt 3 Tage. Ledergelbe Tafeln aus A., F. 121°. Liefert mit HNO_3 (D. 1,5) unterhalb 20° *2,3-Dinitrotoluol* (I), Nadeln aus verd. A., F. 61°. — *3-Nitro-2-oxytoluol* (*3-Nitro-o-kresol*), aus I u. 20%ig. NaOH auf dem W.-Bad. Gelbe Prismen aus 50%ig. A., F. 69°. — *3,3'-Dinitro-2,2'-ditolylsulfid*, aus I u. Na_2S in W. bei gewöhnlicher Temp. Gelbliche Krystalle aus A., F. 152°. — *3,3'-Diamino-2,2'-ditolyldisulfid*, $C_{14}H_{16}N_2S_2$, durch Umsetzung von I mit Na_2S_2 in W., Red. mit $Na_2S_2O_4$ u. nachfolgende Oxydation mit $K_3Fe(CN)_6$. Ledergelbe Nadeln aus verd. A., F. 123°. *Dipikrat* $C_{14}H_{16}N_2S_2 + 2C_6H_3O_7N_3$, orangegelbe Nadeln, F. 158°. *Diacetylverb.* $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2$, Nadeln aus Essigsäure, F. 167°. — *3,3'-Dinitro-2,2'-ditolyldisulfid* $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2$, durch Umsetzung von I mit Na_2S_2 in wss. Aceton u. Oxydation mit $K_3Fe(CN)_6$. F. 145° aus 80%ig. A. (J. chem. Soc. London **1933**. 500—01. Mai. Huddersfield, Techn. Coll.) Ostertag.

Raymond Quelet, *Über die Synthese der [Chlormethyl]-derivate des p-Bromanisols und der Nitroanisole.* (Vgl. C. **1932**. II. 2956.) Das durch Einw. von HCl auf Trioxymethylen + $ZnCl_2$ in PAe. gebildete Reagens besteht zu ca. 60% aus Di-[chlormethyl]-äther u. zu ca. 23% aus Di-[chlormethyl]-methylal. Vf. hat daher, um die Ausbeute zu verbessern, reinen Di-[chlormethyl]-äther u. parallel damit den leichter darstellbaren u. ebenso wirkenden Methyl-[chlormethyl]-äther mit p-Bromanisol in Ggw. von $ZnCl_2$ bei Raumtemp. kondensiert. In beiden Fällen betrug die Höchstausbeute an *2-Methoxy-5-brombenzylchlorid* 45%. Mit Methyl-[chlormethyl]-äther verläuft die Rk. schneller, liefert aber mehr *2,2'-Dimethoxy-5,5'-dibromdiphenylmethan*. — Die Nitroanisole reagieren mit obigen Äthern in Ggw. von $ZnCl_2$ in der Kälte nicht. Mit o-Nitroanisol (I) beginnt die Rk. bei 40°, ist sehr schnell bei 70° u. liefert das [Chlormethyl]-deriv. mit vorzüglicher Ausbeute. p-Nitroanisol (II) reagiert langsamer u. bei ca. 75°, m-Nitroanisol (III) viel langsamer u. mit geringer Ausbeute. Ersatz des $ZnCl_2$ durch $SnCl_4$ ergab mit I fast quantitativ das Diphenylmethanderiv., mit II das [Chlormethyl]-deriv., mit III nur Harze. — Bei den Nitroanisolen ist das Verf. von Blanc (C. **1923**. III. 836) entschieden vorzuziehen. So erhält man durch Sättigen einer Suspension von Trioxymethylen u. $ZnCl_2$ in I 80% *4-Methoxy-3-nitrobenzylchlorid*, fast farblose seidige Nadeln, F. 86°, u. daneben etwas *4,4'-Dimethoxy-3,3'-dinitrodiphenylmethan*, gelbe Blättchen, F. 168°, welches durch CrO_3 zu *4,4'-Dimethoxy-3,3'-dinitrobenzophenon*, hellgelbe Nadeln, F. 190°, oxydiert wird. Ebenso aus II 70% *2-Methoxy-5-nitrobenzylchlorid*, hellgelbe Prismen, F. 80°. Aus III wenig *2-Methoxy-4-nitrobenzylchlorid*, Nadeln, F. 90°; daraus durch Oxydation *2-Methoxy-4-nitrobenzoesäure*, F. 147°. — Aus den Verss. folgt, daß die Gruppe CH_2Cl in p oder o zum OCH_3 u. möglichst entfernt vom NO_2 eintritt. OCH_3 induziert die Ionisierung des Kerns, während NO_2 die Beweglichkeit der substituierbaren H-Atome vermindert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 1411—13. 8/5. 1933.) Lindenbaum.

P.-Ch. Dorier, *Über die Einwirkung des 1,3-Dichlorpropens auf die Natriumderivate der arylaliphatischen Alkohole.* Genannte Rk. führt zur Bldg. von *ω-Chlorallyläthern*: $Ar \cdot CH_2 \cdot ONa + CH_2Cl \cdot CH : CHCl = Ar \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : CHCl + NaCl$. Die Anlagerung von Br an die Doppelbindung dieser Äther gelang nicht; es wird HBr entwickelt, u. dieser verseift die Äther zu $Ar \cdot CH_2Br$. Das Cl-Atom ist nicht beweglich; es reagiert z. B. nicht mit Alkoholaten. — Das 1,3-Dichlorpropen wurde mit den Na-Derivv. des Benzyl-, *β*-Phenyläthyl-, *γ*-Phenylpropyl- u. Zimtalkohols umgesetzt. Beispiel: 23 g Na in 400 ccm Toluol wie üblich pulvern, nach Abkühlen 108 g Benzylalkohol zugeben, auf 130° erhitzen u. allmählich 110 g 1,3-Dichlorpropen eintragen, nach Abkühlen W. zugeben, in Ä. aufnehmen usw., schließlich fraktionieren. Ausbeuten 60 bis 70%. Die Äther sind farblose, stark (der erste nach Champignons) riechende Fll. — $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : CHCl$, Kp.$_{13}$ 123°, D.$^0_4$ 1,1205, D.$^{12}_4$ 1,111, $n_D^{12} = 1{,}537$. — $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : CHCl$, Kp.$_{13}$ 135°, D.$^0_4$ 1,1196, D.$^{12}_4$ 1,1105, $n_D^{12} = 1{,}536$. — $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : CHCl$, Kp.$_{13}$ 146°, D.$^0_4$ 1,0736, D.$^{12}_4$ 1,0666, $n_D^{12} = 1{,}526$. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 1325—27. 1/5. 1933.) Lb.

Judson H. Holloway und **Normal W. Krase**, *Die Synthese von Benzaldehyd aus Benzol und Kohlenmonoxyd unter Druck.* Ausführlichere Angaben (vgl. C. **1933**. I. 415) über den Einfluß von Temp., Druck, geringer W.-Mengen u. des Verhältnisses $AlCl_3$/Bzl. auf die Ausbeute bei der techn. als aussichtsreich bezeichneten Darst. von C_6H_5CHO aus Bzl. u. CO. (Ind. Engng. Chem. **25**. 497—502. Mai 1933. Univ. of Illinois.) Bersin.

W. M. Rodionow und **A. M. Fedorowa**, *Zur Frage der Kondensation der aromatischen Aldehyde mit Cyanessigsäure.* In Fortsetzung früherer Unterss. (C. **1929**.

I. 2412 u. früher, ferner C. **1930**. I. 2414) haben Vff. die Malonsäure durch Cyanessigsäure ersetzt. Diese kondensiert sich mit aromat. Aldehyden in Ggw. von alkoh. NH_3 schon bei Raumtemp. glatt zu den NH_4-Salzen der *β-Aryl-α-cyanacrylsäuren*:

$$R{\cdot}CHO + CN{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2H + NH_3 = R{\cdot}CH{:}\,C(CN){\cdot}CO_2NH_4 + H_2O.$$

Verss. zur Darst. der *β*-Aryl-*β*-amino-α-cyanpropionsäuren, $R{\cdot}CH(NH_2){\cdot}CH(CN){\cdot}CO_2H$, waren erfolglos. Chloressigsäure scheint in Ggw. von alkoh. NH_3 mit aromat. Aldehyden nicht zu reagieren.

Versuche. *β-Phenyl-α-cyanacrylsäure*, $C_{10}H_7O_2N$. Alkoh. Lsgg. von Cyanessigsäure u. Hydrobenzamid zusammengegossen (starke Temp.-Erhöhung), nach 12 Stdn. *NH_4-Salz* (F. 217—219°) abgesaugt u. mit HCl zerlegt. F. 178—180°. — *β-[3,4-Methylendioxyphenyl]-α-cyanacrylsäure*, $C_{11}H_7O_4N$. Aus Cyanessigsäure u. Piperonal in A. mit 10%ig. alkoh. NH_3 über das *NH_4-Salz* (F. gegen 190°). F. 220—222°. — *β-[3-Methoxy-4-oxyphenyl]-α-cyanacrylsäure*, $C_{11}H_9O_4N$. Mit Vanillin. *NH_4-Salz*, F. 190—193°. Säure, F. 197—199°. — *β-[4-Methoxyphenyl]-α-cyanacrylsäure*, $C_{11}H_9O_3N$. Mit Anisaldehyd. *NH_4-Salz*, F. 186—188°. Säure, F. 222°. — *β-Furyl-α-cyanacrylsäure*, $C_8H_5O_3N$. Mit Furfurol. *NH_4-Salz*, F. 175—179°. Säure, F. 210—214°. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **271**. 292—96. Mai 1933. Moskau.) Lindenbaum.

C. Torres und **J. Amargós**, *Über die Synthese von Oxyphenyl-α-bromäthylketonen*. Vff. stellen durch Einw. von Propionylchlorid auf $AlCl_3$ + geschmolzenes Phenol o- u. p-Oxyphenyläthylketon dar (die Trennung der Isomeren erfolgt so, daß man das nach der Zers. des Friedel-Crafts erhaltene Öl über Nacht stehen läßt. Ausgeschiedene *p-Verb.* absaugen u. aus W. umkrystallisieren, F. 148°. *Dinitrophenylhydrazon*, $C_{15}H_{14}O_5N_4$, F. 229°. Fl. gebliebenen Anteil im Vakuum destillieren, $Kp._{12}$ der *o-Verb.* 110—115°. *Dinitrophenylhydrazon*, F. 189°), analog auch o- u. p-Oxyphenyl-α-bromäthylketon (Trennung durch Dest. mit W.-Dampf, wobei nur *o-Verb.* übergeht. $Kp._{18}$ der o-Verb. 143—147°, gelbe Nadeln, F. 32°. *Dinitrophenylhydrazon*, $C_{15}H_{13}O_5N_4Br$, F. 143—144°. *p-Verb.* aus W., F. 81°. *Dinitrophenylhydrazon*, F. 147° unter Zers. *Benzoylverb.*, F. 87°). 3,4-Dioxyphenyl-α-bromäthylketon (F. 141°), ließ sich besser durch Bromieren von 3,4-Dioxypropiophenon darstellen. Vff. gelang es, das Dipropionylbrenzcatechin ($Kp._{20}$ 165°) krystallisiert zu erhalten. Prismen, F. 25 bis 26°. (An. Soc. españ. Fisica Quim. **31**. 37—47. Jan. 1933. Barcelona, Fac. de Farmacia.) Willstaedt.

A. Skita, F. Keil und **E. Baesler**, *Eine neue Synthese von 1,2-Aminoketonen*. Die katalyt. Red. von Diketonen in Ggw. von Aminen nach Skita u. Keil (C. **1929**. I. 3094) führt über die intermediär gebildeten Iminoketone (I) zu Aminoalkoholen (III). Vff. stellen an zahlreichen Beispielen fest, daß die Rk. so gelenkt werden kann, daß Aminoketone (II) gebildet werden:

$$R{\cdot}CO{\cdot}CO{\cdot}R' \xrightarrow[-H_2O]{+H_2N{\cdot}R''} \text{I } R{\cdot}CO{\cdot}C(:N{\cdot}R'){\cdot}R' \xrightarrow{+H_2} \text{II } R{\cdot}CO{\cdot}CH(NH{\cdot}R''){\cdot}R'$$

$$\downarrow +2\,H_2$$

$$\text{III } R{\cdot}CH(OH){\cdot}CH(NH{\cdot}R''){\cdot}R'.$$

Acetylbenzoyl wird in Ggw. von Methylamin mit kolloidem Pd als Katalysator zu *1-Phenyl-2-methylaminopropanon-(1)* (V) reduziert. Pt liefert schlechtere Ausbeuten. Die Carbonylgruppe wird durch Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid zum *1,1-Diphenyl-2-methylaminopropanol-(1)* (VI) nachgewiesen:

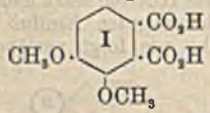
$$\text{V } C_6H_5{\cdot}CO{\cdot}CH(NH{\cdot}CH_3){\cdot}CH_3 \xrightarrow{+C_6H_5MgBr} \text{VI } (C_6H_5)_2{\cdot}C(OH){\cdot}CH(NH{\cdot}CH_3){\cdot}CH_3.$$

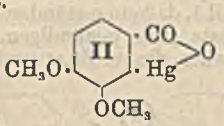
Zur Darst. von 1,2-Aminoketonen darf bei Verwendung aliphat. oder hydroaromat. Amine die Menge von 0,6 g Pd bzw. 0,07 g Pt als Katalysator für je $^1/_{10}$ Mol. Diketon nicht überschritten werden, da sonst, auch bei Aufnahme von nur 1 Mol. H_2, Aminoalkohole entstehen. Bei Verwendung aromat. Amine muß die Menge des Pd auf 0,1 bis 0,15 g verringert werden. Außer primären Aminen können auch sekundäre für die Synthese verwendet werden, doch werden Aminoketone mit tertiärem Stickstoff nur erhalten bei Verwendung von sowohl Diketonen wie sekundären Aminen mit geringem Mol.-Gew.

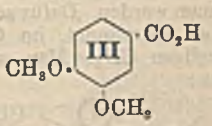
Versuche. Die Hydrierungen erfolgten stets unter 3 at Überdruck u., wenn nichts anderes angegeben, mit 1%ig. kolloider Pd-Lsg. u. bei Zimmertemp. — *1-Phenyl-2-methylaminopropanon-(1)*, $C_{10}H_{13}ON$ (V), aus Acetylbenzoyl u. Methylamin mit kolloider Pd- oder Pt-Lsg., schwach gelbliches Öl; $Kp._{11}$ 120—121°. *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{14}ONCl$. Aus Aceton-A., F. 180°. *Platinat*. Aus W., F. 191—192°. *Pikrat*,

$C_{16}H_{16}O_8N_4$. Aus A., F. 138°. *1-Phenyl-2-methylaminopropanol-(1)* (*d,l-Ephedrin*), $C_{10}H_{15}ON$, neben V aus Acetylbenzoyl u. Methylamin mit 0,6 g Pd oder 0,1 g Pt; Kp.$_{15}$ 139—142°. Aus Lg., F. 75°. *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{16}ONCl$. Aus Aceton-A., F. 186°. *Pikrat*, $C_{16}H_{18}O_8N_4$. Aus A., F. 146°. *1,1-Diphenyl-2-methylaminopropanol-(1)*, $C_{16}H_{19}ON$ (VI), aus V u. Phenylmagnesiumbromid; Kp.$_{11}$ 180—184°. Aus 60%ig. A., F. 168°. *Hydrochlorid*, $C_{16}H_{21}ONCl$. Aus Aceton-A., F. 218°. *1-Phenyl-2-cyclohexylaminopropanon-(1)*, $C_{15}H_{21}ON$, aus Acetylbenzoyl u. Cyclohexylamin; Kp.$_{15}$ 185—195°. Aus Toluol, F. 178°. *Pikrat*, $C_{21}H_{24}O_8N_4$. Aus 60%ig. A., F. 154°. *1-Phenyl-2-(β-oxyäthylamino)-propanon-(1)*, $C_{11}H_{15}O_2N$, aus Acetylbenzoyl u. Aminoäthanol. Aus Lg., F. 78°. *Hydrochlorid*, $C_{11}H_{16}O_2NCl$. Aus Aceton-A., F. 159—160°. *1-Phenyl-2-phenylaminopropanon-(1)*, $C_{15}H_{15}ON$, aus Acetylbenzoyl u. Anilin mit 0,1 g Pd. Aus Lg., F. 100 bis 101°. *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{16}ONCl$. Aus verd. HCl, F. 191°. *1-Phenyl-2-phenylaminopropanol-(1)*, $C_{15}H_{17}ON$, aus Acetylbenzoyl u. Anilin mit 0,4 g Pd. Aus Lg., F. 122°. *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{18}ONCl$. Aus verd. HCl, F. 184°. *1-(p-Methoxyphenyl)-2-methylaminopropanon-(1)*, $C_{11}H_{15}O_2N$, aus p-Methoxyacetylbenzoyl u. Methylamin; Kp.$_{11}$ 160°. *Pikrat*, $C_{17}H_{18}O_9N_4$. Aus A., F. 179—180°. — *1-(p-Methoxyphenyl)-2-cyclohexylaminopropanon-(1)*, $C_{16}H_{23}O_2N$, aus p-Methoxyacetylbenzoyl u. Cyclohexylamin. Aus 50%ig. A., F. 110°. *Hydrochlorid*, $C_{16}H_{24}O_2NCl$. Aus Aceton-A., F. 193—194°. *1-(p-Methoxyphenyl)-2-(p-tolylamino)-propanon-(1)*, $C_{17}H_{19}O_2N$, aus p-Methoxyacetylbenzoyl u. p-Toluidin. Aus Lg., F. 83°. *Hydrochlorid*, $C_{17}H_{20}O_2NCl$. Aus verd. HCl, F. 182—183°. *1,2-Diphenyl-2-cyclohexylaminoäthanon-(1)*. $C_{20}H_{23}ON$, aus Benzil u. Cyclohexylamin. Aus Lg., F. 107—108°. *Hydrochlorid*, $C_{20}H_{24}ONCl$. Aus W., F. 235 bis 237° unter Zers. *1,2-Diphenyl-2-(α-äthylpropylamino)-äthanon-(1)*, $C_{19}H_{23}ON$, aus Benzil u. α-Äthylpropylamin; Kp.$_{11}$ 200—201°. *Pikrat*, $C_{25}H_{26}O_8N_4$. Aus A., F. 148°. *2-Cyclohexylaminohexanon-(3)*, $C_{12}H_{23}ON$, aus Methylpropyldiketon u. Cyclohexylamin bei 50°; Kp.$_{13}$ 128—130°. *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{24}ONCl$. Aus Aceton-A., F. 176°. *2-Methylaminohexanon-(3)*, $C_7H_{15}ON$, aus Methylpropyldiketon u. Methylamin bei 50°; Kp.$_{18}$ 70—71°. *Pikrolonat*, $C_{17}H_{23}O_6N_5$. Aus A., F. 183—184°. — *2-(β-Oxyäthylamino)-hexanon-(3)*, $C_8H_{17}O_2N$, aus Methylpropyldiketon u. Aminoäthanol bei 50°; Kp.$_{14}$ 142 bis 144°. Aus Lg., F. 68°. *Pikrolonat*, $C_{18}H_{25}O_7N_5$. Aus Butanol, F. 217—218°. *2-(p-Äthoxyphenylamino)-hexanon-(3)*, $C_{14}H_{21}O_2N$, aus Methylpropyldiketon u. p-Phenetidin; Kp.$_{15}$ 189—190°. *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{22}O_2NCl$. Aus verd. HCl, F. 148—149°. *2-Cyclohexylaminopentanon-(3)*, $C_{11}H_{21}ON$, aus Methyläthyldiketon u. Cyclohexylamin bei 50°; Kp.$_{12}$ 118°. *Hydrochlorid*, $C_{11}H_{22}ONCl$. Aus Aceton, F. 157—158°. *2-Dimethylaminohexanon-(3)*, $C_8H_{17}ON$, aus Methylpropyldiketon u. Dimethylamin bei 0°; Kp.$_{25}$ 89 bis 90°. *Pikrolonat*, $C_{18}H_{25}O_6N_5$. Aus Butanol, F. 163—164°. *2-(Methylphenylamino)-pentanon-(3)*, $C_{12}H_{17}ON$, aus Methyläthyldiketon u. Methylanilin; Kp.$_{14}$ 148—150°. *Pikrolonat*, $C_{22}H_{25}O_6N_5$. Aus A., F. 182—183°. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 858—66. 7/6. 1933. Hannover, Techn. Hochsch.) Heitmann.

W. M. Rodionow und **A. M. Fedorowa**, *Zur Kenntnis der Anhydro-2-[oxymercuri]-3,4-dimethoxybenzoesäure. Eine neue Synthese der Veratrumsäure.* Durch Übertragung der von Whitmore u. Culhane (C. **1929**. I. 1811) aufgefundenen Rk. auf *Hemipinsäure* (I) haben Vff. mit sehr guter Ausbeute die Hg-Verb. II erhalten, welche mit sd. HCl fast ausschließlich *Veratrumsäure* (III) lieferte. Es ist nicht gelungen, auch die Eliminierung des 1-ständigen CO_2H einwandfrei festzustellen. III sublimiert nicht, wie in allen Handbüchern angegeben, in langen Nadeln, sondern in kurzen rhomb. Krystallen; diese Eig. wurde an einem nach Perkin u. Mitarbeitern (C. **1925**. I. 1600) dargestellten Präparat bestätigt.



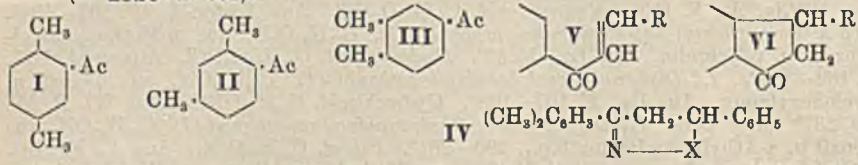




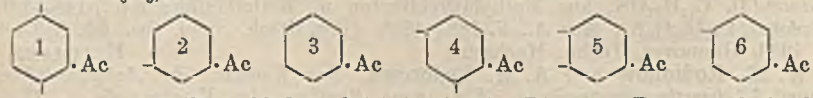
Versuche. *Anhydro-2-[oxymercuri]-3,4-dimethoxybenzoesäure* (II). Lsg. von 35 g I in 50 ccm 25%ig. NaOH u. 150 ccm W. mit Lsg. von 62 g Mercuriacetat in 300 ccm W. u. 50 ccm Eg. ca. 60 Stdn. gekocht (bis Probe in NaOH völlig l.), Nd. abgesaugt, mit W. gewaschen, in NaOH gel., Filtrat mit HCl gefällt. Ausbeute 49 g. Fast unl. in W. u. organ. Solvenzien. Durch Lösen in 1 Mol. 20%ig. NaOH u. Aussalzen mit gesätt. NaCl-Lsg. das *Na-Salz* in silberweißen, sternförmigen Nädelchen, sll. in W., wl. in h. A., daraus mkr. Nadeln. — *Veratrumsäure* (III). Durch 5-std. Kochen von 30 g II mit 120 ccm konz. HCl. Ausbeute nach Ausäthern der Mutterlauge 13,2 g. Nach Um-

fällen aus NaOH + HCl aus wss. A., F. 178—179°. — *Methylester.* Mit sd. CH_3OH-H_2SO_4; in W. gegossen. Mkr. Nadeln, F. 57°. — *m-Mekonin.* Durch 4-std. Kochen von III mit 40%ig. Formalin in konz. HCl (Perkin, l. c.). Aus A., F. 155°. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **271**. 287—92. Mai 1933. Moskau.) Lindenbaum.

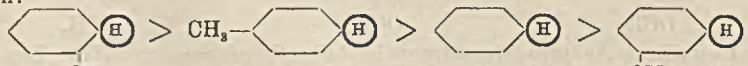
K. v. Auwers und **E. Risse**, *Über die Bildung von Hydrindonen aus ungesättigten Ketonen.* Vff. hatten zunächst die Absicht, frühere Verss. mit den Methoxybenzalacetophenonen (C. **1932**. I. 2322) auf Homologe des Benzalacetophenons auszudehnen. Es zeigte sich jedoch, daß diese Ketone der Oximierung einen unerwartet großen Widerstand entgegensetzen. I u. II (Ac = $CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ u. $CO \cdot CH : CH \cdot CH_3$) reagieren weder in saurer noch in alkal. Lsg. mit NH_2OH u. sind auch gegen andere CO-Reagenzien indifferent. Der hemmende Einfluß des CH_3 macht sich auch in entfernterer Stellung geltend, denn III (Ac = $CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$) reagiert zwar mit NH_2OH, aber selbst nach 80-std. Kochen war die Umsetzung nicht vollendet. Außerdem bildet sich nicht das Oxim, wie beim Benzalacetophenon selbst, sondern das Isoxazolin IV (X = O). Desgleichen entsteht mit p-Nitrophenylhydrazin ausschließlich das Pyrazolin IV (X = $N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$), während Benzalacetophenon immer Gemische von Hydrazon u. Pyrazolin liefert (C. **1926**. I. 661).



Bei der Darst. der ungesätt. Ketone (V) ergab sich, daß in manchen Fällen statt ihrer die isomeren Hydrindone (VI) entstehen. Nach den Unterss. von v. Braun u. Mitarbeitern (C. **1929**. I. 2176) war zu erwarten, daß CH_3-Gruppen je nach ihrer Stellung den Ringschluß jener Ketone erleichtern oder erschweren würden. Vff. haben daher einige Bzl.-KW-stoffe nach Friedel-Crafts mit Zimt- u. Crotonsäurechlorid kondensiert u. geprüft, ob ungesätt. Ketone oder Hydrindone entstehen. Wo das Verf. versagte, stellte man die Chalkone durch Kondensation der Acetophenone mit Benzaldehyd dar u. prüfte, ob sie sich durch $AlCl_3$ in Hydrindone überführen lassen. Die tabellar. zusammengestellten Resultate lassen, obwohl ihre Vergleichbarkeit keine vollkommene ist, doch gewisse Gesetzmäßigkeiten erkennen. Das Ergebnis der Verss. mit Zimtsäurechlorid läßt sich kurz durch folgende Formelreihe ausdrücken (Striche = CH_3, Ac = $CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$):



Bei 1, 2 u. 3 tritt Ringschluß ein, bei 4, 5 u. 6 nicht. Die von v. Braun aufgefundene Regel findet sich bestätigt, denn 4, 5 u. 6 enthalten in m zu dem H-Atom, welches bei der Ringbldg. austreten müßte, mindestens e i n CH_3. Fall 5 zeigt weiter, daß der hemmende Einfluß eines m-ständigen CH_3 stärker ist als der fördernde eines p-ständigen. Die Fälle 2 u. 3 sagen nichts darüber aus, ob ein H-Atom mit p-ständigem CH_3 reaktionsfähiger ist als ein solches ohne dieses, denn 3 geht schon bei seiner Synthese nach Friedel-Crafts restlos in das Hydrindon über, u. 2 konnte nach diesem Verf. nicht gewonnen werden. Dafür zeigt Fall 1, daß ein o-ständiges CH_3 das H-Atom stark lockert, denn es überwindet, im Gegensatz zum p-ständigen, den hemmenden Einfluß des m-ständigen CH_3. Man wird daher die v. Braunsche Reihe wie folgt verlängern können:



Die Crotonylderivv. neigen weit weniger zum Ringschluß als die Chalkone. Die Angabe von Mayer u. Müller (C. **1928**. I. 55), daß KW-stoffe mit Crotonylchlorid u. $AlCl_3$ direkt Hydrindone liefern, trifft nur bei KW-stoffen von bestimmter Struktur zu. Unter den von Vff. untersuchten KW-stoffen gab nur p-Xylol ein Hydrindon, u. auch nur als Nebenprod. Jedoch ließ sich das als Hauptprod. entstehende ungesätt. Keton durch $AlCl_3$ vollständig in das Hydrindon umwandeln. Das verschiedene Verh. von

Chalkonen u. Crotonylbenzolen kann nicht auf einem gegensätzlichen Einfluß von Alkylen u. Arylen beruhen, denn die Acrylderivv. aromat. KW-stoffe gehen besonders leicht in Hydrindone über; Acryl ähnelt somit dem Cinnamoyl.

Versuche. Friedel-Crafts-Synthesen durch Lösen von je 0,1 g-Mol. KW-stoff u. Säurechlorid in CS_2 u. Zugeben von etwas über 0,1 g-Mol. $AlCl_3$ bei nicht über 27°. — Verss. mit p-Xylol. *4,7-Dimethyl-3-phenyl-α-hydrindon*, $C_{17}H_{16}O$. Aus p-Xylol u. Zimtsäurechlorid. Kp.$_{11}$ 198—202°, aus CH_3OH Krystalle, F. 94—95°. Br wird sofort substituiert. *Oxim*, $C_{17}H_{17}ON$, Bldg. in alkal. oder saurer Lsg., aus CH_3OH Nadeln, F. 218—219°, unl. in wss. Laugen; dessen *Acetylderiv.*, $C_{19}H_{19}O_2N$, aus CH_3OH Nadeln, F. 127—127,5°. *Phenylhydrazon*, $C_{23}H_{22}N_2$, aus A. oder Aceton Nadeln, F. 193 bis 194°. *Semicarbazon*, $C_{18}H_{19}ON_3$, aus CH_3OH gelbliche Nadeln, F. 232°. — *2',5'-Dimethylchalkon*, $C_{17}H_{16}O$ (nach I). In eisgekühlte absol. alkoh. Lsg. von Aceto-p-xylol u. Benzaldehyd eiskalte 20%ig. methylalkoh. KOH getropft, nach ¼ Stde. mit W. verd. u. ausgeäthert. Grünstichig gelbes Öl, Kp. 218—219°, nach ca. 4 Monaten plötzlich erstarrend, aus PAe., F. 41—42°. Nimmt in CS_2 genau 1 Br_2 auf. Wird durch $AlCl_3$ in sd. CS_2 oder auch ohne dieses in obiges Hydrindon umgelagert. — p-Xylol u. Crotonylchlorid ergaben ein Öl von Kp.$_{11}$ 134—135°, welches zu 75% ungesätt. war. Der gesätt. Anteil (Hydrindon; vgl. unten) wurde als Oxim entfernt. Der Rest nahm nur 85% von 1 Br_2 auf, war also kein reines *Crotonyl-p-xylol* (dieses vgl. Mayer u. Müller, l. c.). — *Dibrombutyryl-p-xylol*, $C_{12}H_{14}OBr_2$. Aus p-Xylol u. α,β-Dibrombutyrylchlorid. Aus A. derbe Nadeln, F. 62—63°. Lieferte mit KJ in sd. A. ein nur zu 85% ungesätt. Prod. — Aus p-Xylol u. β-Chlorbutyrylchlorid entstand ein Gemisch von Hydrindon u. gechlortem Keton. — *3,4,7-Trimethyl-α-hydrindon*, $C_{12}H_{14}O$. Durch 3-std. Kochen der aus p-Xylol u. Crotonylchlorid erhaltenen Rohprodd. in CS_2 mit $AlCl_3$. Kp.$_{12}$ 142°, aus PAe. derbe Krystalle, F. 32—33°, $D.^{18,5}_4$ 1,0467, $n_\alpha^{18,5} = 1,551\,68$, $n_{He}^{18,5} = 1,557\,74$, $n_\beta^{18,5} = 1,571\,61$, E Σ für D = +1,04, für β—α = +44%. *Oxim*, $C_{12}H_{15}ON$, aus A. Nadeln, F. 144,5°, unl. in wss. Laugen; dessen *Acetylderiv.*, $C_{14}H_{17}O_2N$, aus A. Nadeln, F. 74—75°. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{18}H_{19}O_2N_3$, aus A. orangegelbe Nadeln, F. 195°. In CH_3OH mit Benzaldehyd u. 20%ig. methylalkoh. KOH unter Eiskühlung das *Benzylidenderiv.*, $C_{19}H_{18}O$, aus CH_3OH gelbliche Nadeln, F. 90,5—91,5°. — Synthese des Hydrindons: Aceto-p-xylol mit Bromessigester u. Zn in sd. Bzl. umgesetzt, rohen *1,4,β-Trimethyl-β-oxyhydrozimtsäureäthylester* (Kp.$_{12}$ 140—155°) mit 90%ig. Ameisensäure 2 Stdn. gekocht u. mit W. gefällt, *1,4,β-Trimethylzimtsäureäthylester* (Kp.$_{20}$ 150—154°) mit sd. 10%ig. NaOH verseift, halbfestes Prod. auf Ton abgepreßt. Fester Anteil lieferte aus PAe. Nadeln, F. 68°, von *1,4,β-Trimethylzimtsäure* (vermutlich die trans-Form), $C_{12}H_{14}O_2$. Der fl. Anteil war wohl die cis-Säure, denn beide Säuren lieferten in Sodalsg. mit Na-Amalgam dieselbe *1,4,β-Trimethylhydrozimtsäure*, $C_{12}H_{16}O_2$, aus CH_3OH Nadeln, F. 111—112°. Diese mit $SOCl_2$ in das Chlorid übergeführt; aus diesem in sd. CS_2 mit $AlCl_3$ obiges *3,4,7-Trimethyl-α-hydrindon*.

Verss. mit m-Xylol. *2',4'-Dimethylchalkon*, $C_{17}H_{16}O$ (nach II). Mit Zimtsäurechlorid. Kp.$_{11}$ 218—219°, gelbes Öl, zu 100% ungesätt., nach 8 Wochen erstarrend, aus PAe. gelbe Nadeln, F. 71—72°. — Bei einem anderen Ansatz war das erhaltene Prod. nur zu 40% ungesätt. Es wurde in Aceton + etwas Soda mit $KMnO_4$ oxydiert, Filtrat verdampft, Öl in Ä. gel. usw., halbfestes Prod. abgepreßt. Der geringe Rückstand war *5,7-Dimethyl-3-phenyl-α-hydrindon*, $C_{17}H_{16}O$, aus Lg. Nadeln, F. 101°. *Semicarbazon*, $C_{18}H_{19}ON_3$, aus verd. A. Nadeln, F. 195—197°. — *1,3-Dimethyl-6-crotonylbenzol*, $C_{12}H_{14}O$ (nach II). Mit Crotonylchlorid. Gelbes Öl, Kp.$_{15}$ 144—146°, $D.^{18,3}_4$ 0,9999, $n_\alpha^{18,3} = 1,544\,31$, $n_{He}^{18,3} = 1,551\,34$, $n_\beta^{18,3} = 1,566\,95$, E Σ für D = +1,16, für β—α = +53%. Wird durch $AlCl_3$ in sd. CS_2 anscheinend polymerisiert. — Verss. mit o-Xylol. *3',4'-Dimethylchalkon*, $C_{17}H_{16}O$ (nach III). Mit Zimtsäurechlorid; ferner aus Aceto-o-xylol u. Benzaldehyd wie oben. Kp.$_{20}$ 220—240°, aus PAe. gelbliche Nadeln, F. 72—73°. — *Dibromid*, $C_{17}H_{16}OBr_2$. In CS_2. Aus PAe. Nadeln, F. 87—88°. — *3-[3',4'-Dimethylphenyl]-5-phenylisoxazolin*, $C_{17}H_{17}ON$ (IV, X = O). Vorvoriges mit NH_2OH, HCl in absol. A. + Spur konz. HCl 80 Stdn. gekocht, A. abdest. Aus A. Nadeln, F. 179,5 bis 180,5°, unl. in Lauge, beständig gegen Br, $KMnO_4$, sd. Acetanhydrid u. sd. HCl 1 : 1. — *1-[p-Nitrophenyl]-3-[3',4'-dimethylphenyl]-5-phenylpyrazolin*, $C_{23}H_{21}O_2N_3$ (IV, X = $N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$). Mit p-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid in sd. wss. A. Aus A. orangegelbe Nädelchen, F. 172—173°. — *1,2-Dimethyl-5-crotonylbenzol*, $C_{12}H_{14}O$ (nach III). Aus o-Xylol u. Crotonylchlorid. Gelbes Öl, Kp.$_{12}$ 138—140°. Polymerisiert sich sehr leicht. — Verss. mit Toluol u. Benzol. Aus Toluol u. Zimtsäurechlorid ein Öl von Kp.$_{12}$ 223—225°, nur zu 30% ungesätt., langsam erstarrend. Durch Verreiben

mit CH_3OH *4'-Methylchalkon*, F. 76°. — *p-Crotonyltoluol*, $C_{11}H_{12}O$. Mit Crotonylchlorid, Kp.$_{11}$ 132—134°. — *3'-Methylchalkon*, $C_{16}H_{14}O$. Aus m-Methylacetophenon u. Benzaldehyd. Gelbgrünes, dickfl. Öl, Kp.$_{11}$ 214—216°, $D.^{18,8}_4$ 1,0841, $n_\alpha^{18,8}$ = 1,631 70, $n_{Hc}^{18,8}$ = 1,642 89, $n_\beta^{18,8}$ = 1,675 42, E Σ für D = +2,54, für β—α = +128%. — *3-Phenyl-6-methyl-α-hydrindon*, $C_{16}H_{14}O$. Aus vorigem mit $AlCl_3$ auf sd. W.-Bad (7 Stdn.). Kp.$_{11}$ 210—220°, beständig gegen Br. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{22}H_{19}O_2N_3$, aus Aceton orangerote Nadeln, F. 236—238°; in A. mit NaOH kirschrot. — Aus Bzl. u. Zimtsäurechlorid: *β,β-Diphenylpropiophenon* u. *3-Phenyl-α-hydrindon*. — *Crotonylbenzol* vgl. C. **1921**. III. 326. — *3-Methyl-α-hydrindon*. Darst. nach V. Braun u. Kirschbaum (Ber. dtsch. chem. Ges. **46** [1913]. 3044). Kp.$_{12}$ 119—121°. *Oxim*, $C_{10}H_{11}ON$, aus CH_3OH Nadeln, F. 99—100° (dagegen l. c. F. 141,5°). (Liebigs Ann. Chem. **502**. 282—99. 15/5. 1933. Marburg, Univ.) Lindenbaum.

Charles Dufraisse und **J.-A. Monier jr.**, *Untersuchungen über die dissoziierbaren organischen Oxyde. 1,1'-Di-p-tolyl-3,3'-diphenyl-5,5'-dimethylruben: sein dissoziierbares Oxyd.* (Vgl. C. **1933**. I. 941 u. früher.) Durch Kondensation von Phenylpropiolsäureäthylester mit p-Tolyl-MgBr wurde *Di-p-tolyl-[phenyläthinyl]-carbinol*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot C : C \cdot C_6H_5$, dargestellt, farblose Krystalle, F. 87—88°. *Methyläther*, $C_{24}H_{22}O$, F. 75—76°. Isomerisierung ergab das Keton $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2C : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, gelbe Krystalle, F. 107—108°. Der Chlorwasserstoffester konnte nicht isoliert werden; man erhielt ihn im Gemisch mit Harzen, welche jedoch die Überführung in ein Rubenderiv. auf dem üblichen Wege (2 Moll. minus 2 HCl) nicht verhinderten. Das resultierende Prod. war *1,1'-Di-p-tolyl-3,3'-diphenyl-5,5'-dimethylruben*, $C_{36}H_{36}$, rote Krystalle ohne Lösungsm., F. (bloc) 242°, oder mit $^1/_3$ Mol. Butylacetat, F. (bloc) 194°, erstere merklich blasser, meist ll., außer in A. u. Lg. Das Absorptionsspektrum weist die gewohnten Banden auf (Kurve im Original). Die Lsgg. entfärben sich an Luft u. Licht unter Bldg. eines krystallisierten *Peroxyds*, $C_{36}H_{36}O_2$, F. (bloc) gegen 210°, welches als erstes Beispiel unter den dissoziierbaren Oxyden der Rubene o h n e Lösungsm. krystallisiert. Dissoziierungsverss. ergaben gegen 170° Entw. von 97—99% O u. Ausbeuten von 70 bis 75%. — Die Methyle in den Benzolkernen beeinflussen somit in keiner Weise die Eig. der Rubene, O reversibel zu binden; sie vereinfachen sogar die Chemie der dissoziierbaren Oxyde durch Unterdrückung des Krystall-Lösungsm. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 1327—29. 1/5. 1933.) Lindenbaum.

B. A. Buylla und **M. Pertierra**, *Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe.* Bei der Oxydation von *Naphthalin* u. *o-Xylol* mit Luft an einem V_2O_5-Katalysator wird *Phthalsäureanhydrid* erhalten. Die verwendete Apparatur wird genau beschrieben (Abb. im Original). (An. Soc. espan. Fisica Quim. **31**. 59—64. Jan. 1933. Oviedo, Univ.) Willstaedt.

F. Bell, *Struktur des Naphthalins.* Vf. erkennt die Kritik von Thompson (C. **1933**. I. 2814) an, bemerkt aber, daß die Substitutionsrkk. nur schwer durch eine andere als die symm. Formel erklärt werden können. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **52**. 83. 27/1. 1933. Battersea Polytechnic). Ostertag.

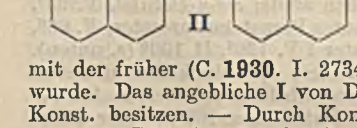
E. de Barry Barnett und **F. G. Sanders**, *Die Synthese einiger homologer Naphthaline.* β-Aroylpropionsäuren, die aus Bzl.-KW-stoffen u. Bernsteinsäureanhydrid leicht zugänglich sind, lassen sich zu den γ-Arylbuttersäuren reduzieren. Diese gehen glatt in 1-Ketotetraline über, von denen aus Red. oder Grignardierung mit anschließender Dehydrierung zu Naphthalin-KW-stoffen führt. Ausgehend vom Toluol, das in p-Stellung angegriffen wird, u. durch Umsetzung mit Methyl-MgJ stellten Vff. im Zug der skizzierten Synthese 1,7-Dimethylnaphthalin dar, das mit der Beschreibung von Darzens u. Heinz (C. **1927**. I. 1302), nicht aber mit der von Vesely u. Medvedeva (C. **1931**. II. 3473), sowie Zelinsky, Titz, Fatejew u. Schwemberger (C. **1927**. I. 88) übereinstimmte. Analog wurde mit Isopropyl-MgBr das 7-Methyl-1-isopropylnaphthalin von Ruzicka u. Mingazzini (C. **1922**. III. 1342) erhalten. Cumol, gleichfalls in p-Stellung angegriffen (Oxydation der Ketosäure zu Cuminsäure),u. nachher Einw. von Methyl-MgJ führte sehr glatt zu 1-Methyl-7-isopropylnaphthalin (Eudalin; Ruzicka u. Stoll, C. **1923**. I. 591, Darzens u. Levy, C. **1932**. II. 870). Aus o-Xylol könnten theoret. zwei substituierte Tetralone entstehen; es bildet sich aber nur eines, u. zwar 1-Keto-6,7-dimethyl-1,2,3,4-tetralin, wie aus der Umwandlung in Guajen (2,3-Dimethylnaphthalin; Schröter, Lichtenstadt u. Irineu, Ber. dtsch. chem. Ges. **51** [1918]. 1587) folgt. Dasselbe Keton gibt mit Methyl-MgJ sehr glatt das 1,6,7-Trimethylnaphthalin (Ruzicka u. Ehmann, C. **1932**. I. 2029; Wilkinson, C. **1931**. II. 1282). Aus m-Xylol entsteht 1-Keto-5,7-dimethyl-1,2,3,4-tetralin, das durch Red. u. De-

hydrierung in 1,3-Dimethylnaphthalin, mit Methyl-MgJ in 1,5,7-Trimethylnaphthalin (Heilbron u. Wilkinson, C. **1931**. I. 458; Ruzicka u. Ehmann, l. c.) übergeführt wurde. Aus p-Xylol wurde ebenso 1,4-Di- u. 1,4,5-Trimethylnaphthalin erhalten.

Versuche. Die Bldg. der β-Aroylpropionsäuren erfolgt am besten in sym. Tetrachloräthan als Lösungsm., ihre Red. nach Clemmensen, die Cyclisierung mit 80%ig. H_2SO_4 bei 100°. Die Red. der Ketotetraline geschah gleichfalls nach Clemmensen, die Dehydrierung nach der Selenmethode. *4-Methyl-β-benzoylpropionsäure*, F. 129°, *4-Isopropyl-*, F. 142° (nicht 72°, wie in der Literatur), *3,4-Dimethyl-*, F. 129° (nicht 105°), *2,4-Dimethyl-*, F. 114°, *2,5-Dimethyl-*, F. 86°, Kp.$_1$ 215°. — *γ-p-Tolyl-n-buttersäure*, F. 59°; *γ-p-Cumyl-n-buttersäure*, $C_{13}H_{18}O_2$, F. 50°; *γ-o-Xxylyl-n-buttersäure*, $C_{12}H_{16}O_2$, F. 53°, *γ-m-Xylyl-n-buttersäure*, $C_{12}H_{16}O_2$, F. 79°, *γ-p-Xylyl-n-buttersäure*, $C_{12}H_{16}O_2$, Kp.$_2$ 175°, F. 70°. — *7-Methyl-1-tetralon*, $C_{11}H_{12}O$, F. 35°. *7-Isopropyl-1-tetralon* $C_{13}H_{16}O$, F. 36°; *6,7-Dimethyl-1-tetralon*, $C_{12}H_{14}O$, F. 49°; *5,7-Dimethyl-1-tetralon*, $C_{12}H_{14}O$, F. 50°; *5,8-Dimethyl-1-tetralon*, $C_{12}H_{14}O$, F. 33°. — *1,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthol*, $C_{12}H_{16}O$, F. 90°; *1-Methyl-7-isopropyl-*, $C_{14}H_{20}O$, F. 83°; *1,5,8-Trimethyl-*, $C_{13}H_{18}O$, F. 136°. Die 7-Methyl-1-isopropyl- u. die 1,6,7-Trimethylverb. konnten nicht krystallisiert erhalten werden. — *6,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetralin*, $C_{12}H_{16}$, Kp.$_7$ 128°; *5,8-Dimethyl-1,2,3,4-tetralin*, $C_{12}H_{16}$, Kp.$_1$ 120°; Kp.$_{760}$ 254°. — *1,3-Dimethylnaphthalin*, $C_{12}H_{12}$. Kp.$_1$ 107°; *Pikrat*, $C_{18}H_{15}O_7N_3$, F. 118°. — *1,4-Dimethylnaphthalin*, $C_{12}H_{12}$, Kp.$_{760}$ 264°. *Pikrat*, $C_{18}H_{15}O_7N_3$, F. 144°. — *1,7-Dimethylnaphthalin*, $C_{12}H_{12}$, Kp.$_{760}$ 258°. *Pikrat*, $C_{18}H_{15}O_7N_3$, F. 120°. — *2,3-Dimethylnaphthalin*, $C_{12}H_{12}$. F. 104°. — *1-Methyl-7-isopropylnaphthalin*, $C_{14}H_{16}$. Kp. 281°. *Pikrat*, $C_{20}H_{19}O_7N_3$, F. 95°, *Styphnat*, $C_{20}H_{19}O_8N_3$, F. 122°. — *7-Methyl-1-isopropylnaphthalin*, $C_{14}H_{16}$. Kp. 282°. *Pikrat*, F. 102°. *Styphnat*, F. 166°. — *1,4,5-Trimethylnaphthalin*, $C_{13}H_{14}$, F. 63°. *Pikrat*, $C_{19}H_{17}O_7N_3$, F. 146°; *Styphnat*, $C_{19}H_{17}O_8N_3$, F. 146°. — *1,6,7-Trimethylnaphthalin*, $C_{13}H_{14}$. F. 28° aus Methanol. *Pikrat*, $C_{19}H_{17}O_7N_3$, F. 125°; *Styphnat*, $C_{19}H_{17}O_8N_3$, F. 149°. (J. chem. Soc. London **1933**. 434—37. April. London, Sir John Cass Technical Institute.) Bergmann.

Tom Heap, *Die Einwirkung von Wärme auf β-Naphthylisopropylaminhydrochlorid.* Bei einem Vers., *1-Isopropyl-2-naphthylamin* durch Erhitzen von salzsaurem β-$C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$ herzustellen, trat die erwartete Wanderung der Isopropylgruppe nicht ein; Vf. erhielt Propylen u. β-Naphthylamin. Bei 300—320° erfolgte in 6 Stdn. vollständige Zers., bei 200—220° stieg die Ausbeute an primärem Amin zuerst an u. ging nach 9 Stdn. wieder zurück unter Bldg. steigender Mengen Di-β-naphthylamin. — *β-Naphthylisopropylamin*, aus β-$C_{10}H_7 \cdot NH_2$, $(CH_3)_2CHBr$ u. $(CH_3)_2CH \cdot OH$ bei 180°. Kp.$_{10}$ 160—165°, Kp.$_{760}$ 307—310°; wird an der Luft rasch dunkel. $C_{13}H_{15}N$ + HCl, schwach rötliche Nadeln, F. 209—210°. *Benzoylderiv.*, $C_{20}H_{19}ON$, Prismen aus A., F. 96—98°. *p-Toluolsulfoderiv.*, $C_{20}H_{21}O_2NS$, Nadeln aus A., F. 119—120°. — *p-Toluolsulfo-β-naphthylamin*, F. 133°. — *Di-β-naphthylamin*, entsteht auch beim Erhitzen von β-$C_{10}H_7 \cdot NH_2$, HCl auf 200—220°. Blättchen aus Bzl., F. 167°. *Pikrat*, rotbraune haarförmige Krystalle aus Bzl., F. 165°. (J. chem. Soc. London **1933**. 495—96. Mai. London S. W. 11, Battersea Polytechnic.) Ostertag.

V. Veselý und **F. Štursa**, *Über 1-Methyl-7-naphthol.* Um zum 1,8-Dimethylnaphthalin zu gelangen, wollten Vff. in das *1-Methyl-7-naphthol* (I) nach dem Verf. von Fries u. Hübner (Ber. dtsch. chem. Ges. **39** [1906]. 435) ein CH_3 in Stellung 8 einführen u. dann das OH durch Zn-Staubdest. entfernen. Da sie I nach den Angaben von Dziewoński u. Waszkowski (C. **1930**. I. 1934) nicht erhalten konnten, haben sie ein Verf. angewendet, welches dem von Weiss u. Woidich (C. **1926**. II. 28) für 1-Phenylnaphthalin beschriebenen entspricht. Im *7-Nitrotetralon-(1)* wurde das NO_2 über NH_2 u. OH durch OCH_3 ersetzt; diese Verb. wurde mit CH_3MgJ umgesetzt, der gebildete tertiäre Alkohol zum *1-Methyl-7-methoxy-3,4-dihydronaphthalin* dehydratisiert, dieses dehydriert u. schließlich entmethyliert. Die Konst. des so erhaltenen I folgt schon aus dieser Synthese u. wurde noch durch Überführung in *1-Methyl-7-aminonaphthalin* bestätigt, dessen *Acetylderiv.* mit der früher (C. **1930**. I. 2734) auf anderem Wege dargestellten Verb. identifiziert wurde. Das angebliche I von Dziewoński u. Waszkowski (l. c.) muß eine andere Konst. besitzen. — Durch Kondensation von I mit Formaldehyd wurde nicht das erwartete Dinaphthylmethanderiv., sondern direkt dessen Anhydroderiv. (II) erhalten, obwohl bei Raumtemp. gearbeitet wurde.



Versuche. *Tetralon-(1)*. Darst. nach Hock u. Susemihl (C. **1933**. I. 1287). Durch 1 kg Tetralin bei 75° während 30—35 Stdn. Luftstrom geleitet, nach Erkalten mit 2-n. NaOH ausgeschüttelt, alkal. Extrakt auf 60—70° erwärmt. Ausbeute 126 g. $Kp._{15}$ 137—140°. — *7-Nitroderiv.* In Monohydrat mit HNO_3-H_2SO_4 bei — 15°; auf Eis gegossen. Aus 75%ig. Essigsäure, dann A. gelbliche Nadeln, F. 104—105° (vgl. Schroeter, C. **1930**. II. 729). — *7-Aminoderiv.* Voriges mit Fe u. verd. Essigsäure erhitzt, alkalisiert, Nd. mit sd. A. ausgezogen. Prismen, F. 140°. — *7-Oxyderiv.*, $C_{10}H_{10}O_2$. Voriges in verd. HCl diazotiert u. auf 70° erwärmt. $Kp._{12}$ 213—215°, Prismen, F. 166°. — *7-Methoxyderiv.*, $C_{11}H_{12}O_2$. Aus vorigem in 10%ig. NaOH mit $(CH_3)_2SO_4$. Aus PAe. Blättchen, F. 67—68°. — *1-Methyl-7-methoxy-3,4-dihydronaphthalin.* Voriges mit CH_3MgJ wie üblich umgesetzt, mit verd. HCl zers., Rk.-Prod. (tertiärer Alkohol) $^1/_2$ Stde. auf 100—110° erhitzt. $Kp._{12}$ 154—156°. — *1-Methyl-7-methoxynaphthalin*, $C_{12}H_{12}O$. Voriges mit S bis zur beendeten H_2S-Entw. auf 220° erhitzt, dann dest. $Kp._{10}$ 152—153°, aus CH_3OH Schuppen, F. 47—48°. — *1-Methyl-7-oxynaphthalin*, $C_{11}H_{10}O$ (I). Voriges in Eg. mit HBr (D. 1,49) 5 Stdn. gekocht, alkalisiert, mit Ä. gewaschen u. mit HCl gefällt. $Kp._{10}$ 176°, aus W. Nadeln, F. 69—70°. *Benzoylderiv.*, aus A. Blättchen, aus PAe. Prismen, F. 88—90°. — *1-Methyl-7-aminonaphthalin*, $C_{11}H_{11}N$. I mit konz. NH_4OH u. $(NH_4)_2SO_3$ im Rohr 10 Stdn. auf 170° erhitzt, abgesaugtes Prod. mit Dampf dest. Aus CH_3OH Nadeln, F. 85—86°. *Acetylderiv.*, aus Bzl. Blättchen, F. 157—158°. — *1-Methyl-7-oxy-8-[p-nitrobenzolazo]-naphthalin*, $C_{17}H_{13}O_3N_3$. Aus I in alkal. Lsg. mit diazotiertem p-Nitroanilin. Aus Nitrobenzol hellrote Nadeln, F. 262—263°. — *Dimethyldinaphthopyran*, $C_{23}H_{18}O$ (II). I in 50%ig. Essigsäure gel., bei 30° mit 40%ig. Formalin u. bei Raumtemp. mit etwas konz. HCl versetzt, dann stehen gelassen. Aus Pyridin Nadeln, F. 216—217°, unl. in Laugen. H_2SO_4-Lsg. gelblichgrün, rot fluorescierend. — *1,1'-Dimethyl-7,7'-dioxy-8,8'-dinaphthyl.* I in sd. W. allmählich mit $FeCl_3$ in salzsaurem W. versetzt u. bis zum Verschwinden der Öltropfen gekocht. Aus Xylol Blättchen, F. 238—239°. (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **5**. 170—78. April 1933. Brno [Tschech.], Tschech. Techn. Hochsch.) Lindenbaum.

Stanley D. Wilson, **Chi-Ming Ma** und **Yu-Lin T'ien**, *Butyl- und Amyläther von Naphtholen und einige ihrer Derivate.* Zur Darst. dieser Äther sind Vff. wie folgt verfahren: Gemisch des betreffenden Naphthols u. von etwas über 1 Mol. alkoh. KOH auf W.-Bad unter Rückfluß gekocht, während 15—20 Min. 1 Mol. Alkylbromid eingetropft, 1—2 Stdn. gekocht, A. abdest. u. W. zugefügt, ölige Schicht abgetrennt oder ausgeäthert. Reinigung durch Umkrystallisieren aus A. Ausbeuten 50—65% (berechnet auf Alkylbromid). Alle Äther sind unl. in W., sonst ll. u. geruchlos. — *n-Butyl-1-naphthyläther*, Nadeln, F. 24°, Kp. 310°, n_D^{30} = 1,5654 (vgl. Slotta u. Franke, C. **1930**. I. 2401). — *n-Butyl-2-naphthyläther*, gelbliche Schuppen, F. 34,5 bis 35° (vgl. l. c.). — *n-Amyl-1-naphthyläther*, $C_{15}H_{18}O$, Nadeln, F. 29,5—30°. — *n-Amyl-2-naphthyläther*, $C_{15}H_{18}O$, Schuppen, F. 24—24,5°, n_D^{30} = 1,5587. — *n-Butyl-1-chlor-2-naphthyläther*, $C_{14}H_{15}OCl$, hellgelbe Nadeln, F. 27,5—28°, n_D^{30} = 1,5846. — *n-Amyl-1-chlor-2-naphthyläther*, $C_{15}H_{17}OCl$, hellgelbe Nadeln, F. 31—31,5°. — *n-Butyl-1-brom-2-naphthyläther*, $C_{14}H_{15}OBr$, hellgelbe Nadeln, F. 29,5°, n_D^{30} = 1,5972. — *n-Amyl-1-brom-2-naphthyläther*, $C_{15}H_{17}OBr$, hellgelbe Nadeln, F. 25,5°, n_D^{30} = 1,5894. — *n-Butyl-1-nitro-2-naphthyläther*, $C_{14}H_{15}O_3N$, hellgelbe Prismen, F. 55°. — *n-Amyl-1-nitro-2-naphthyläther*, $C_{15}H_{17}O_3N$, gelbe Platten. (J. Chin. Chem. Soc. **1**. 11—16. April 1933. Yenching, Univ. [Orig. engl.]) Lindenbaum.

Walter Hückel, **Rolf Danneel**, **Albrecht Groß** und **Hans Naab**, *Zur Stereochemie bicyclischer Ringsysteme.* VI. *Die Stereoisomerie des Dekahydronaphthalins und seiner Derivate.* III. *Stereoisomere α-substituierte Dekaline.* (V. vgl. C. **1929**. II. 2451. II. vgl. C. **1927**. I. 2549.) Es wird das über die Eigg. der stereoisomeren α-substituierten Dekaline u. ihre günstigsten Bildungsbedingungen im Hückelschen Laboratorium gesammelte Material publiziert. Übersicht (wobei für die Stellungen in 1 u. 9 die Konfigurationen auf Grund der Skitaschen Regel u. nach der Skitaschen Nomenklatur [Liebigs Ann. Chem. **427** [1921]. 267] angegeben sind): *cis-α-Dekalol*, F. 93°, 1^c 9^c 10^c, $Kp._{745}$ 246°. Saurer Phthalester, F. 176°, saurer Bernsteinsäureester, F. 66°, neutraler Bernsteinsäureester, F. 150°, neutraler Oxalester I F. 139°, II 100° (s. unten), p-Nitrobenzoesäureester, F. 83°, Phenylurethan, F. 118°, p-Toluolsulfosäureester, F. 96—98° (Zers.). — *cis-α-Dekalol*, F. 55°, 1^t 9^c 10^c, saurer Phthalsäureester, F. 142°. — *trans-α-Dekalol*, F. 63°, 1^t 9^c 10^t, $Kp._{745}$ 236,5°. Saurer Phthalester 168°, saurer Bernsteinsäureester, F. 85°, neutraler Oxalester, F. 111°, p-Nitrobenzosäureester, F. 86°, Phenylurethan, F. 114°, p-Toluolsulfosäureester, F. 100°. — *trans-α-Dekalol*, F. 49°,

$1^c\,9^c\,10^t$, Kp.$_{745}$ 232,5°. Saurer Phthalester, F. 121°, saurer Bernsteinsäureester, F. 107°-neutraler Oxalester I F. 143°, II F. 77—78° oder 85° (s. unten), p-Nitrobenzoesäureester, F. 116°, p-Aminobenzoesäureester, F. 143° (Chlorhydrat, F. 180—182° [Zers.]), Phenylurethan, F. 134°, p-Toluolsulfosäureester, F. 73°. — *cis-α-Dekalylamin*, F. 8°, $1^c\,9^c\,10^c$, Kp.$_{10}$ 98°, Benzoylderiv., F. 206°, Acetylderiv., F. 181°. — *cis-α-Dekalylamin*, F. —2°, $1^t\,9^c\,10^t$, Kp.$_{12}$ 100°, Benzoylderiv., F. 193°, Acetylderiv., F. 141°. — *trans-α-Dekalylamin*, F. —1°, $1^t\,9^c\,10^t$, Kp.$_{10}$ 106°, Benzoylderiv., F. 195°, Acetylderiv., F. 182°. — *trans-α-Dekalylamin*, F. —18°, $1^c\,9^c\,10^t$, Kp.$_{11}$ 99°, Benzoylderiv., F. 112°, Acetylderiv., F. 130°.

Versuche. *cis-α-Dekalol, F. 93°.* Aus ar-α-Tetralol mit kolloidem Platin nach Skita. Mit von 0,5—2,5 at steigendem Überdruck nimmt Hydriergeschwindigkeit u. Ausbeute zu, Steigerung der Temp. von 30 auf 65° setzt Dauer u. Ausbeute etwas herab. Umkrystallisation aus Bzn. Nebenher entsteht trans-α-Dekalol, F. 49°, u. wohl noch andere. Das gleichzeitig gebildete Dekalin ist wie bei der Hydrierung von β-Naphthol, ar- oder ac-β-Tetralol zu 80% cis-Form. Ferner bildet sich das cis-α-Dekalol, F. 93°, bei der Hydrierung von α-Naphthol (18%; nebenher u. a. Dekalin, fl. Dekalole u. *Verb.*, $C_{20}H_{22}O$, aus PAe., F. 113—114°). PtO in A. hydriert ar-α-Tetralol (vgl. Hückel, C. **1925**. I. 956) nicht einheitlich; es bildet sich auch trans-α-Dekalol, F. 49°. — *cis-α-Dekalol 55°.* Aus cis-α-Dekalylamin F. —2°, mit salpetriger Säure. — *trans-α-Dekalol 63°.* Aus α-Naphthol im Rührautoklaven (180—210°, 60—80 at), neben trans-α-Dekalol 49°, α-Dekalon, etwas ar-α-Tetralol, Dekalin u. Tetralin. Reinigung des aus der Fraktion Kp.$_{18}$ 124—126° krystallisierenden rohen richtigen Dekalols über das saure Phthalat; letzteres ist in PAe. unl. Umkrystallisation aus PAe. — *trans- α-Dekalol 49°.* Aus den Phthalaten vom vorigen Vers., die in PAe. l. sind. Reindarst. (Abtrennung vom 63°-Isomeren) durch fraktionierte Verseifung: Der 49°-Ester wird viel langsamer verseift, u. zwar ist der Unterschied der beiden Geschwindigkeiten um so größer, je niedriger die Temp. ist. Reinigung über den sauren Bernsteinsäureester. CrO_3 oxydiert viel schneller als das trans-α-Dekalol 63°. Dorselbe Unterschied liegt auch in der trans-β-Reihe vor. — Die *neutralen Oxalester* $C_{22}H_{34}O_4$ wurden mit Oxalylchlorid in Py. dargestellt. Da die angewandten Dekalole Racemate sind, müssen zwei opt. inakt. Oxalester (spaltbare u. meso-Form) existenzfähig sein. Aus cis-α-Dekalol 93° wurde mit Oxalsäure nur der Ester vom F. 100° erhalten, mit Oxalylchlorid in Py. ein Gemisch beider, aus trans-α-Dekalol 63° mit Oxalsäure nur der Ester vom F. 111°, mit Oxalylchlorid in Py. ein Gemisch vom F. 74—90°, aus trans-α-Dekalol 49° mit Oxalsäure nur ein Ester (142°), mit Oxalylchlorid in Py. ein Gemisch beider. Der niedrigschmelzende ist dimorph. Aus cis-β-Dekalol 105° wurde mit Oxalsäure das eine Isomere F. 120°, mit Oxalylchlorid u. Py. daneben das Isomere F. 64—65° erhalten. Ebenso liegen die Verhältnisse beim trans-β-Dekalol 75°: F. 147° bzw. 90—102°. — Beschrieben werden ferner die *Essigsäureester*, $C_{12}H_{22}O_2$, von *cis-α-Dekalol 93°*, Kp.$_{15}$ 129°, (d^{20}_4 = 1,019; n_{He}^{20} = 1,4779). — von *trans-α-Dekalol 63°*, Kp.$_{12}$ 121° (d^{20}_4 = 0,994, n_{He}^{20} = 1,4721) — von *trans-α-Dekalol 49°*, F. 30°, Kp.$_{10}$ 115° (d^{20}_4 = 0,999, n_{He}^{20} = 1,4711) — von *cis-β-Dekalol 105°*, F. 32°, Kp.$_9$ 122° (d^{20}_4 = 1,015, n_{He}^{20} = 1,4756) — von *trans-β-Dekalol 75°*, Kp.$_9$ 118° (d^{20}_4 = 0,990, n_{He}^{20} = 1,4709) — von *trans-β-Dekalol 53°*, Kp.$_9$ 110° (d^{20}_4 = 0,998, n_{He}^{20} = 1,4728). — *cis-α-Dekalylamin F. +8°.* Aus ar-α-(Acetyltetralylamin) in Eg. mit kolloidem Pt; Verseifung der Acetylverb. $C_{12}H_{21}ON$ (aus Aceton F. 181°). Kp.$_{10}$ 98°. Zieht CO_2 aus der Luft nicht sehr begierig an. *Benzoylverb.*, $C_{17}H_{23}ON$, mit Benzoesäureanhydrid dargestellt, aus Methanol F. 206°. Dasselbe Amin kann auch neben etwas cis-α-Dekalylamin F. —2° aus cis-Dekalonoxim durch Hydrierung nach Willstätter gewonnen werden. — *cis-α-Dekalylamin, F. —2°.* Aus cis-Dekalonoxim mit Na u. Alkohol; Trennung des Amingemischs (Kp.$_{12}$ 99—100°) über die Chlorhydrate; das hierher gehörige ist schwerer l. in Aceton. *Benzoylverb.*, $C_{17}H_{23}ON$, aus Aceton, F. 193°; Hydrolyse mit konz. HCl im Rohr. Kp.$_{12}$ 100°. F. —2°. Zieht begierig CO_2 an. *Acetylverb.*, $C_{12}H_{21}ON$, F. 141°. — *trans-α-Dekalylamin F. —1°.* Aus trans-α-Dekalonoxim (Leroux, Ann. Chim. [8] **21** [1910]. 458). — *trans-α-Dekalylamin F. —18°.* Aus trans-α-Dekalonoxim mit Pt-Mohr in Eg. neben dem vorigen. Rohprod. Kp.$_{11}$ 96—98°; Reinigung über die Benzoylverb., die in Ä. im Gegensatz zu der des Isomeren ll. ist, aus Methanol F. 112°. Konz. HCl gibt bei der Verseifung auch etwas Dekalylchlorid wie beim cis-α-Dekalylamin. Kp.$_{11}$ 99°, F. —18°. Nebenher bildet sich ein *trans-α-Dekalylhydroxylamin*, $C_{10}H_{19}ON$, aus Bzn. F. 113°; reduziert Fehlingsche Lsg. — Bei der Hydrierung von α-Tetralonoxim nach Willstätter entsteht ein Amingemisch von 65% cis-Verb. 8°, 25% cis-Verb. —2°, 10% trans-Amin

—18°, Spuren trans-Amin —1°. (Liebigs Ann. Chem. **502**. 99—114. 28/4. 1933. Göttingen; Freiburg i. Br.; Greifswald, Univ.) Bergmann.

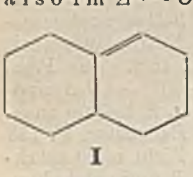
Walter Hückel und **Margarethe Blohm**, *Zur Stereochemie bicyclischer Ringsysteme.* VII. *Die Stereochemie des Dekahydronaphthalins und seiner Derivate.* IV. *9-Substituierte Dekahydronaphthaline.* (VI. bzw. III. Mitt. vgl. vorst. Ref.) In Anlehnung an Verss. von Nametkin (C. **1926**. I. 2583. II. 1026. **1929**. II. 426), die aber an ster. nicht definierten Präparaten durchgeführt wurden, beschreiben Vff. die Gewinnung zweier cis-transisomerer Reihen von 9-substituierten Dekalinen, an denen untersucht werden sollte, ob sie sich bei der Umwandlung in ungesätt. KW-stoff verschieden verhalten würden. Reines trans-Dekalin gibt bei der Nitrierung reines 9-Nitro-trans-dekalin u. weiterhin reines 9-Amino-trans-dekalin, F. 24°. Aus einem Gemisch von 65% cis- u. 35% trans-Dekalin entsteht kein einheitliches Nitroderiv. Die cis-Form wird rascher nitriert als die trans-Form; da trotzdem das 9-Nitro-trans-dekalin als Hauptprod. entsteht, muß bei der Nitrierung des cis-Dekalins z. T. Waldensche Umkehrung eintreten. Nebenher entsteht (in den höher sd. Fraktionen) 9-Nitro-cis-dekalin, das nicht als solches, wohl aber durch Gewinnung eines 9-Amino-cis-dekalins F. — 13° identifiziert werden konnte. Die Red. der trans-Nitro- zu der Aminoverb. erfolgte mit Aluminiumamalgam, wobei als Zwischenstufen isoliert wurden: 9-Nitroso-trans-dekalin u. 9-Hydroxylamino-trans-dekalin. Für die Gewinnung von 9-Amino-cis-dekalin wurde vom 9-Nitroso-10-chlordekalin ausgegangen, das aus NOCl u. einem $\Delta^{9,10}$-Oktalin enthaltenden, aus β-Dekalolen durch W.-Abspaltung zugänglichen Oktalingemisch gewonnen wird. Mit Al-Amalgam oder Zink u. etwas HCl erhält man 9-Hydroxylamino-10-chlordekalin, das entweder gleich in derselben Weise weiter reduziert oder nach Abspaltung von HCl (zu 9-Hydroxylaminooktalin) hydriert werden kann. Ersterenfalls bekommt man unter gleichzeitiger HCl-Abspaltung 9-Amino-$\Delta^{4,10}$-oktalin, das bei der Hydrierung fast reines 9-Amino-cis-dekalin (Reinigung über das Formiat) neben 9-Amino-trans-dekalin gibt. Letztere Beobachtung ist ein Beweis für die Lage der Doppelbindung, da bei jeder anderen Lage aus einem einheitlichen ungesätt. Amin entweder nur cis- oder nur trans-Amin entstehen könnte. Als Konst.-Beweis dient auch die Tatsache, daß rasch verlaufende Hydrierung des fraglichen 9-Acetylamino-oktalins mit Platinoxyd fast nur cis-, langsame daneben auch reichlich trans-9-Acetylaminodekalin liefert. Bei der Red. von 9-Nitroso-10-chlordekalin entsteht noch die 9-Hydroxylamino-10-oxy- u. die 9-Amino-10-oxyverb.; letztere Formel ergibt sich daraus, daß mit salpetriger Säure 9,10-Dioxy-trans-dekalin u. (durch Pinakolinumlagerung) Spirocyclodecanon entsteht. — Aus den beiden 9-Aminodekalinen entstehen mit HNO_2 die beiden Alkohole, die sich als tertiär durch die Resistenz gegen CrO_3 u. durch die Fähigkeit zur Bldg. in PAe. l. Chromsäureester erweisen (Wienhaus, Ber. dtsch. chem. Ges. **47** [1914]. 322). Der Chromsäureester der bei 54° schm. Isomeren ermöglichte die Trennung von dem 65°-Isomeren. Offenbar ist bei der Rk. mit HNO_2 keine Veränderung des Kohlenstoffgerüsts erfolgt. — Aus 9-Aminooktalin entsteht mit HNO_2 unter Umlagerung ein ungesätt. sekundärer Alkohol. Das zugehörige ungesätt. Keton läßt sich ziemlich ausschließlich zu trans-α-Dekalon hydrieren, ist also ein α-Oktalon, wahrscheinlich mit der Doppelbindung in 9,10-Stellung: seine Derivate sind ident. mit denen eines α-Oktalons, das aus $\Delta^{9,10}$-Oktalin mit CrO_3 gewonnen wird. 9-Aminooktalin gibt also mit HNO_2 unter *Allylumlagerung* $\Delta^{9,10}$-Oktalol. — Für die Konfiguration der 9-substituierten Dekaline gibt der Kp. den besten Hinweis: das flüchtigere Isomere ist wie bei den Stamm-KW-stoffen u. ihren 1- u. 2-Derivv. das Deriv. des trans-Dekalins: trans-9-Amin Kp. 222,6°, cis- 227,6°; bei den Nitroverbb. vgl. obige qualitative Feststellung; trans-9-Dekalol 54° ist flüchtiger (Sublimation) als die cis-Verb. 65°. — Da es sich um (assoziierende) OH- u. NH_2-Verbb. handelt, kann der Kp. nicht allein maßgebend sein: es wirken ja zwei konstitutive Einflüsse gleichzeitig in entgegengesetztem Sinne auf den Kp., das Quadrupolmoment u. der Assoziationsgrad. Ersteres ist bei cis-Stellung der Substituenten wegen der einseitigen Belastung des Ringes größer als bei trans-, letzteres kleiner, weil die räumliche Nähe eines cis-ständigen Alkyls die Feldwrkg. des assoziierenden Liganden herabsetzt, also den Kp. erniedrigt. Aus anderen Tatsachen weiß man aber, daß die Abschirmung den Ausschlag gibt, u. diese ist in den Derivv. des trans-Dekalins viel größer, sie wirkt im gleichen Sinne erniedrigend auf den Kp. wie die trans-Struktur des Kohlenstoffgerüsts. — Bzgl. der 9-Dekalole, bei denen die Kp.-Best. noch fehlt, wird darauf hingewiesen, daß die Abschirmung eines OH auch in dem Mol.-Gew. des Alkohols in Lsg. zum Ausdruck kommt: in der Tat hat das 9-Dekalol 54° in Bzl. u. besonders in Cyclohexan

ein viel kleineres Mol.-Gew. als das 65°-Isomere. trans-9-Dekalol 54° gehört damit zum trans-α-Dekalol 49° u. trans-β-Dekalol 53°, die ebenfalls kleinere Mol.-Geww. haben als die Isomeren vom F. 63 bzw. 75°, niedriger sieden, leichter sublimieren, intensiv riechen u. in allen Lösungsmm. leichter l. sind.

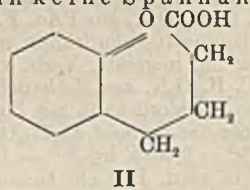
Versuche. *trans-9-Nitrodekalin*, $C_{10}H_{17}O_2N$. Aus rohem 9-Nitrodekalin (nach Nametkin, l. c.), das nach Markownikoff (Liebigs Ann. Chem. **307** [1899]. 354) mit Na-Äthylat u. Natronlauge gereinigt wurde, durch fraktionierte Dest. Die Fraktion$_{18}$ 122—125° krystallisierte in Kältemischung. F. 24°, $d_4^{25,2} = 1{,}0803$, $n_{He}^{25,4} = 1{,}49221$. Die Fraktion$_{18}$ 125—128° wird nicht fest u. gibt im Gegensatz zur ersten kein einheitliches Amin: $d_4^{23,1} = 1{,}0831$, $n_{He}^{20,6} = 1{,}49526$. — *9-Hydroxylamino-trans-dekalin*, $C_{10}H_{19}ON$. Aus 9-Nitro-trans-dekalin mit amalgamiertem Aluminium u. wenig W. in Ä.; in Ä. relativ schwer l. Aus Ä., dann PAe. F. 121—123°. *Benzoylderiv.* $C_{17}H_{23}O_2N$, F. 67—68°. — *9-Nitroso-trans-dekalin*, $C_{10}H_{17}ON$. Neben dem vorigen, in Ä. ll., oder aus dem vorigen mit 30%ig. H_2O_2 in A. Kp.$_{18}$ 87°. Blaue Krystalle vom F. — 16°, $d_4^{20,0} = 1{,}0004$. *Dimeres*, aus Dioxan F. 100° (blau). Dissoziationsgrad der frisch bereiteten Lsg. in Bzl. 0,1, nach 3 Stdn. 0,5, nach 6 Stdn. 1. — *9-Amino-trans-dekalin* $C_{10}H_{19}N$. Aus 9-Nitro-trans-dekalin mit Al-Amalgam in feuchtem Ä. Reinigung über das Chlorhydrat. Zieht kaum CO_2 aus der Luft an. Kp.$_{757}$ 222,6°, Kp.$_{13}$ 90°, F. — 25°, $d_4^{20,2} = 0{,}9391$, $n_{He}^{19,0} = 1{,}49211$. *Acetylverb.*, $C_{12}H_{21}ON$, F. 181°, die mit HCl im Rohr (140°) als Hauptprod. ein Dekalylchlorid vom Kp.$_{20}$ 75—80° gibt. *Benzoylverb.*, $C_{17}H_{23}ON$, F. 148—149° (aus Aceton). *Formiat*, $C_{11}H_{21}O_2N$, in Ä. mit wasserfreier Ameisensäure hergestellt, aus Essigester F. 172° (Zers.). — *9-Amino-cis-dekalin*, $C_{10}H_{19}N$. Chlorhydrat aus den Mutterlaugen des vorigen, wenn von einem Gemisch der 9-Nitrodekaline ausgegangen wird. Reinigung über das *Formiat* $C_{11}H_{21}O_2N$ (aus Essigester F. 165—166° [Zers.]), Kp.$_{18}$ 111°, F. — 13°. Zieht nicht merklich CO_2 an. *Benzoylverb.* $C_{17}H_{23}ON$, aus Aceton F. 147°. *Acetylverb.* $C_{12}H_{21}ON$, aus Aceton F. 127°.— *9-Hydroxylamino-10-chlordekalin*, $C_{10}H_{18}ONCl$. Aus 9-Nitroso-10-chlordekalin (F. 91°) mit Al-Amalgam in feuchtem Ä. oder Zinkstaub u. Salzsäure. Reduziert Fehlingsche Lsg. Aus PAe. F. 116—120° (Zers.) *Chlorhydrat*, F. 172—174° (Zers.). *Acetylverb.*, $C_{12}H_{20}O_2NCl$, mit Acetanhydrid in Ä., aus A. F. 81—83°. — *9-Hydroxylamino-10-oxydekalin*, $C_{10}H_{19}O_2N$. Wie das vorige, aber bei Ggw. von konz. HCl. Aus PAe. große Nadeln, F. 115—119°. *Benzoylverb.*, $C_{17}H_{23}O_3N$, aus PAe. F. 99°. — *9-Hydroxylamino-oktalin*, $C_{10}H_{17}ON$. Aus 9-Hydroxylamino-10-chlordekalin mit 2-n. Natronlauge (mit stärkerer nebenher ketonartig riechende, ungesätt. Verb. vom Kp.$_2$ 45°). Aus PAe. F. 138—143° (Zers.). *Benzoylverb.*, $C_{17}H_{21}O_2N$, aus Methanol F. 48—50°. — *9-Amino-$\Delta^{4,10}$-oktalin*, $C_{10}H_{17}N$. Aus 9-Nitroso-10-chlordekalin mit Zinkstaub u. Salzsäure in Ä. oder mit Al-Amalgam. Reinigung über das *Formiat*, $C_{11}H_{19}O_2N$ (aus Essigester, F. 138 bis 141°). F. — 11,5°, Kp.$_{11}$ 95°, $d_4^{24,2} = 0{,}9645$, $n_{He}^{24,0} = 1{,}51175$. Zieht nicht merklich CO_2 an. Gibt mit Platinoxyd in verd. HCl ein Gemisch der 9-Aminodekaline. *Acetylverb.*, $C_{12}H_{19}ON$, aus Aceton F. 141°. — *Benzoylverb.*, $C_{17}H_{21}ON$, aus Aceton F. 119—120°. — *9-Amino-10-oxydekalin*, $C_{10}H_{19}ON$. Als Nebenprod. bei der Darst. von 9-Amino-$\Delta^{4,10}$-oktalin; oder aus 9-Nitroso-10-chlordekalin in Ä. mit Zinkstaub u. konz. HCl, dann Reinigung über das O-Formylformiat u. Verseifung; oder aus 9-Hydroxylamino-10-oxydekalin in verd. HCl mit Platinoxyd u. H_2; oder aus $\Delta^{9,10}$-Oktalinoxyd mit konz. NH_3 bei 100° (Bombenrohr, 2 Wochen). Aus PAe. F. 103°. In W. ll. *O-Formylformiat*, $C_{12}H_{21}O_4N$, F. 185—187°. *Acetylverb.* $C_{12}H_{21}O_2N + H_2O$ (das auch bei 100° im Vakuum u. beim Sublimieren nicht herausgeht), Darst. durch mehrmaliges Eindampfen mit Acetanhydrid auf dem W.-Bad, F. 171—172° (aus Chlf.). *Benzoylverb.*, $C_{17}H_{23}O_2N + H_2O$ (wie beim vorigen), aus CCl_4 F. 150—152°. Verh. des Oxyamins gegen HNO_2 siehe oben. — *9-trans-Dekalol*, $C_{10}H_{18}O$. Aus 9-Amino-trans-dekalin mit salpetriger Säure neben $\Delta^{1,9}$-Oktalin, Kp.$_{760}$ 191—193°, wie durch Darst. von Derivv. (vgl. nachst. Ref.) bewiesen wird. In der Fraktion vom Kp.$_{13}$ 103°, F. 30—40°. Trennung vom Isomeren über den *Chromsäureester*, aus PAe. F. 78—85° (Zers.), Spaltung mit Zinkstaub u. Essigsäure. Sublimation gibt dünne Blättchen, F. 54°, minzig riechend. — *9-cis-Dekalol*, $C_{10}H_{18}O$. Aus 9-Amino-cis-dekalin mit HNO_2 neben $\Delta^{1,9}$-Oktalin. Aus PAe. F. 65°; Sublimation oder Umkrystallisieren aus A. Riecht campherartig. — *$\Delta^{9,10}$-α-Oktalol*, $C_{10}H_{16}O$. Aus 9-Amino-$\Delta^{4,10}$-oktalin u. salpetriger Säure neben einem bei 0,5 mm u. 65—74° sd. KW-stoff. Kp.$_{0,5}$ 80°; krystallisiert teilweise; F. 35—48°; nicht rein erhalten. — *$\Delta^{9,10}$-α-Oktalon*, $C_{10}H_{14}O$. Aus dem vorigen mit CrO_3 in Eg. unter Kühlung. *Semicarbazon*, $C_{11}H_{17}ON_3$, F. 244° (Zers.; aus A.). *Oxim*, aus verd. Methanol F. 148°; *Benzoylverb. des Oxims*, aus Methanol, dann PAe. F. 134°. Hydrie-

rung des α-Oktalons gibt trans-α-Dekalon neben etwas cis-α-Dekalon. (Liebigs Ann. Chem. **502**. 114—36. 28/4. 1933.) Bergmann.

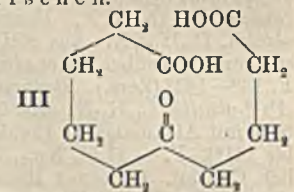
Walter Hückel und **Hans Naab**, *Zur Stereochemie bicyclischer Ringsysteme.* VIII. *$\Delta^{1,9}$-Oktalin.* (VII. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Ob Verbb. vom Typus des $\Delta^{1,9}$-Oktalins (I) existenzfähig sind, steht bisher nicht fest. Nach dem gebräuchlichen Modell besitzen sie keine Spannung im Gegensatz zu nicht zu hochgliedrigen Brückenringsystemen mit einer Doppelbindung an der Verzweigungsstelle. Diese Aussage ist aber nicht allgemein anerkannt worden. Als Ausgangsmaterial für $\Delta^{1,9}$-Oktalin kommen 1- u. 9-substituierte Dekaline in Frage; ersterenfalls kann daneben $\Delta^{1,2}$-, letzterenfalls $\Delta^{9,10}$-Oktalin entstehen. $\Delta^{1,9}$-Oktalin wurde in der Tat als Nebenprod. schon gelegentlich beobachtet; es konnte jetzt als Hauptprod., jedoch noch nicht ganz einheitlich unter geeigneten Bedingungen isoliert werden. 1. Aus 1-substituierten Dekalinen: Therm. Zers. des Xanthogensäureesters von trans-α-Dekalol 63° gibt 80% neben trans-$\Delta^{1,2}$-Oktalin. cis-α-Dekalol 93° gibt ebenso wenig $\Delta^{1,9}$- u. viel $\Delta^{1,2}$-Oktalin, sein Toluolsulfosäureester beim Kochen mit Na-Bicarbonat in Methanol 80% $\Delta^{1,9}$-Oktalin, cis-$\Delta^{1,2}$-Oktalin (20%) u. sehr wenig $\Delta^{9,10}$-Oktalin. trans-α-Dekalol 49° gibt bei letzterer Behandlung 80% $\Delta^{1,9}$-Oktalin, 20% trans-$\Delta^{1,2}$-Oktalin u. sehr wenig $\Delta^{9,10}$-Oktalin. trans-α-Dekalylamin — 1° liefert bei erschöpfender Methylierung fast reines trans-$\Delta^{1,2}$-Oktalin, das Isomere — 18° mit HNO_2 $\Delta^{1,9}$-Oktalin neben trans-$\Delta^{1,2}$-Oktalin u. trans-α-Dekalol, F. 63°. cis-α-Dekalylamin — 2° ebenso $\Delta^{1,9}$-Oktalin neben cis-$\Delta^{1,2}$-Oktalin u. cis-α-Dekalol F. 55°. 2. Aus 9-substituierten Dekalinen: 9-Amino-trans-dekalin gibt mit HNO_2 10% $\Delta^{1,9}$-Oktalin, 90% $\Delta^{9,10}$-Oktalin u. etwas 9-Dekalol, ebenso 9-Amino-cis-dekalin, nur ist hier das Verhältnis 80 : 20%. Das sogenannte $\Delta^{9,10}$-Oktalin von Nametkin (C. **1929**. II. 426) enthielt also etwa 10% $\Delta^{1,9}$-Oktalin. — Der oxydative Abbau des $\Delta^{1,9}$-Oktalins (I) führt über Cyclohexanon-2-buttersäure (II) zu δ-Ketosebacinsäure (III). Als Verbrennungswärme eines Präparats, das noch trans-$\Delta^{1,2}$-Oktalin (aus α-Dekalol 63°, Xanthogenatmethode) enthielt, u. eines zweiten, das noch $\Delta^{9,10}$-Oktalin enthielt (aus 9-Amino-cis-dekalin mit HNO_2), wurde gefunden 1452 u. 1454 Cal. An $\Delta^{9,10}$-Oktalin wurden die Werte 1455 u. 1456, an trans-Δ^{2}-Oktalin etwa dasselbe gefunden. Es kann also im $\Delta^{1,9}$-Oktalin keine Spannung herrschen.



I



II



III

Versuche. trans-β-Dekalol 75° wurde in das Na-Salz der Xanthogensäure übergeführt u. dieses mit Dimethylsulfat umgesetzt u. das Prod. therm. zers. Das gebildete Oktalin war vor allem trans-Δ^{2}-Oktalin (Oxydation zu viel trans-Cyclohexan-1,2-diessigsäure u. wenig trans-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure). Aus trans-α-Dekalol 63° entsteht analog cis- u. trans-Δ^{2}-Oktalin u. $\Delta^{9,10}$-Oktalin sowie das $\Delta^{1,9}$-Isomere. Aus dem weiten Temp.-Intervall, in dem der letztere Xanthogensäureester zerfällt, folgt, daß er nicht einheitlich sich vom Dekalol 63 ableitet. Bei stufenweiser Zers. (100 u. 170°) erhält man a) hauptsächlich $\Delta^{9,10}$-Oktalin (blaues Nitrosochlorid 91° neben wenig weißem u. fl. Nitrosochlorid); b) ein Oktalin, aus dem nur das weiße Nitrosochlorid 127° krystallisiert erhalten werden kann. — Besser als Dimethylsulfat bewährte sich Jodmethyl; Zers. des Xanthogensäurederiv. bei 180—210°: *$\Delta^{1,9}$-Oktalin*, $C_{10}H_{16}$. Kp.$_{759}$ 189,5—193,5°; nicht ganz einheitlich; wird auch in CO_2-Schnee nicht fest. $d_4^{15,4} = 0{,}9056$, $n_{He}^{14,9} = 1{,}49468$; anderes Präparat $d_4^{20,8} = 0{,}9027$, $n_{He}^{20,0} = 1{,}49250$. *Nitrosochlorid*, $C_{20}H_{32}O_2N_2Cl_2$, farblos, F. 127°. Daraus Nitrolpiperidid, F. 179° (Zers.). Nebenher blaue fl. Nitrosochloride, aber nicht das feste blaue Nitrosochlorid des $\Delta^{9,10}$-Oktalins. — *Xanthogensäuremethylester des cis-α-Dekalol 93°*, $C_{12}H_{20}OS_2$. Wie oben. Aus Methanol gelbe Blättchen, F. 86°. Das gebildete Oktalin hat $n_{He}^{21,2} = 1{,}49134$; das Nitrosochlorid war blau u. fl., wenig weißes vom F. 127°. — Das Na-Salz des trans-α-Dekalols 49° bildet sich nur schwer u. unter Bedingungen, bei denen teilweise Umlagerung in das Dekalol 63° eintritt. — *Cyclohexanon-2-buttersäure*, $C_{10}H_{16}O_3$ (II). Aus I mit Ozon in Eg. Isolierung als *Semicarbazon* $C_{11}H_{19}O_3N_3$ (aus Methanol seidige Fäden, F. 189°); Spaltung des letzteren. Aus CCl_4-PAc. F. 60—61°; glänzende

Blättchen. *Oxim*, F. 101—103°. Permanganatoxydation gibt δ-Ketosebacinsäure (III), F. 114,5—115,5° (Semicarbazon F. 180°). Neben II entsteht trans-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure, aus Methylcyclohexan mit etwas Isopropylalkohol, F. 143°. — $\Delta^{1,9}$-Oktalin lagert sich mit Toluolsulfosäure in $\Delta^{9,10}$-Oktalin um, nicht dagegen mit reduziertem Platinoxyd oder mit H_2-beladenem Palladiummohr. Durch diese Umlagerung ist zu erklären, daß therm. Zers. des cis-α-Dekalols 93° ohne Bicarbonatzusatz hauptsächlich $\Delta^{9,10}$-Oktalin liefert. — $\Delta^{9,10}$-, trans-Δ^2-, cis-Δ^1- + cis-Δ^2-, $\Delta^{1,9}$- + etwas trans-$\Delta^{1,2}$-Oktalin werden von Trichloressigsäure weinrot gefärbt. Die Beschränkung dieser Rk. auf den Typus des $\Delta^{1,9}$-Oktalins (Rosenheim, C. **1929**. II. 1165) ist unrichtig. — *trans-α-Dekalylmonomethylamin*, $C_{11}H_{21}N$. Aus trans-α-Dekalylamin — 1° mit Jodmethyl; Behandeln mit Lauge. Kp.$_{22}$ 119—122°, Kp.$_{18}$ 116°. — *trans-α-Dekalyltrimethylammoniumjodid*, $C_{13}H_{26}NJ$. Aus dem vorigen mit Jodmethyl u. methylalkoh. Kalilauge. Aus Aceton; Zers. ab 180°. — *trans-$\Delta^{1,2}$-Oktalin*, $C_{10}H_{16}$. Aus dem vorigen mit Silbersulfat; Behandeln mit H_2S, dann Bariumhydroxyd; Zers. im W.-Bad. Kp.$_{760}$ 185°, $n_{He}^{15,6}$ = 1,48722, $d_4^{15,8}$ = 0,8970. Blaues fl. Nitrosochlorid. Benzopersäure u. anschließende Hydrolyse mit verd. Überchlorsäure gibt ein *Glykol*, $C_{10}H_{18}O_2$, aus Bzl., dann Aceton F. 184—186°; Permanganat gibt trans-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure. — *trans-Δ^2-Oktalinoxyd*, $C_{10}H_{16}O$. Aus trans-Δ^2-Oktalin mit Benzopersäure; ist ebensowenig einheitlich wie das Oktalin (C. **1927**. I. 1016). Kp.$_{10}$ 91 bis 92°, $d_1^{17,8}$ = 1,0050, $n_{He}^{17,4}$ = 1,48981. Hydratation gibt neben obigem Glykol F. 184—186°, das in W. wl. ist, ein leichter l. *Isomeres*, $C_{10}H_{18}O_2$, F. 163°, das auch aus demjenigen Oktalin (über das Oxyd) entsteht, das aus Oktalindibromid (F. 85°; J. v. Braun, Ber. dtsch. chem. Ges. **54** [1921]. 598) mit Mg regeneriert wird. Diacetat F. 85° (Leroux, Ann. Chim. [8] **21** [1910]. 498), aus dem es bei der Hydrolyse wiedererhalten wird. Das Diol F. 140° von Leroux (l. c.) enthält im Gegensatz zur Annahme von Leroux die OH-Gruppen in cis, da es aus seiner mit W.-Dampf flüchtigen Acetonverb. wiedergewonnen wird. — *Oktalindibromid*, $C_{10}H_{16}Br_2$. Neben dem oben erwähnten aus trans-Δ^2-Oktalin. Aus PAe. F. 49—50°. — *Di-trans-β-dekalyläther A*, $C_{20}H_{34}O$. Bei der W.-Abspaltung aus trans-β-Dekalol 75° neben trans-Δ^2-Oktalin. Kp.$_{3-4}$ 169 bis 171°. Aus Isopropylalkohol; dann Aceton F. 62—65°. — *Di-trans-β-dekalyläther B*, $C_{20}H_{34}O$. Neben dem vorigen. Aus Isopropylalkohol F. 52—54°. — $\Delta^{9,10}$-Oktalin gibt mit Chromsäure in Eg. l. *trans-9,10-Dioxydekalin*, $C_{10}H_{18}O_2$, das erst jetzt stimmende Analysen gab, F. 96° (C. **1929**. II. 2451), Diacetylderiv. F. 169°. *trans-9,10-Dioxydekalinmonoacetat*, $C_{12}H_{20}O_3$. Durch partielle Verseifung des Diacetats. Aus PAe. F. 132°. — 2. *$\Delta^{9,10}$-α-Oktalon*, $C_{10}H_{14}O$. Reinigung über das *Semicarbazon*, $C_{11}H_{17}ON_3$ (aus Methanol, F. 243°); Spaltung mit Oxalsäure. Kp.$_{12}$ 128—130°, d_4^2 = 1,0434, $n_{He}^{19,7}$ = 1,52720. *Oxim*, aus PAe. F. 139—142°. Das Keton wird beim Erwärmen mit Acetylchlorid blauviolett; Hydrierung gibt trans- u. cis-α-Dekalon. Das Oktalon ist sicher nicht ganz einheitlich, sondern enthält noch etwas $\Delta^{9,10}$-β-Oktalon, da das Oxim sich als nicht einheitlich erwies; Benzoylverb. vom F. 132° wurde erhalten. die auch aus dem Oxim F. 148° des α-Oktalons aus 9-Aminooktalin u. HNO_2 entsteht. (Liebigs Ann. Chem. **502**. 136—55. 28/4. 1933.) Bergmann.

R. Paul, *Über eine die Dehydratisierung des Tetrahydrofurfurylalkohols begleitende molekulare Umlagerung.* (Vgl. C. **1933**. I. 1944 u. früher.) Wird *Tetrahydrofurfurylalkohol* (I) über auf 370—380° erhitztes Al_2O_3 geleitet, so wird er dehydratisiert u. liefert eine farblose, durchdringend riechende Fl., welche nach Konstanten u. folgenden Verss. als *Dihydropyran* (II) anzusehen ist; Kp. 86—87°, $D.^{19}_{15}$ 0,922, n_D^{19} = 1,4402, M_D = 24,02 (ber. 24,26). — II wird in Ggw. von Pt hydriert zum *1,5-Oxidopentan*, Kp. 87—88°, $D.^{17}_{15}$ 0,884, n_D^{17} = 1,42215, M_D = 24,72 (ber. 24,73). Daraus mit HBr *1,5-Dibrompentan*, Kp.$_{766}$ 222—223°, $D.^{16}_{15}$ 1,703, n_D^{16} = 1,5134. Dieses kondensiert sich mit Anilin zum *N-Phenylpiperidin*, Kp. 256—257°; *Chloroplatinat*, Krystalle

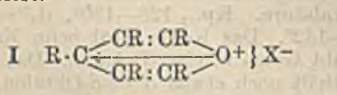
$\underset{\text{I}}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2}$ (O-Brücke) $\quad \underset{\text{II}}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}CH}$ (O-Brücke) $\quad \underset{\text{III}}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{:}CH_2}$ (O-Brücke)

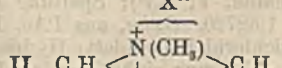
mit 2 H_2O, Zers. 186—190°; *Pikrat*, F. 138—139°. — Durch Dehydratisierung von I ohne Wanderung der O-Bindung hätte *1,4-Oxidopenten-(4)* (III) entstehen müssen. Dieses wurde durch Einw. von festem KOH auf Tetrahydrofurfurylbromid dargestellt; farblose, bewegliche Fl., Kp. 82—83° (teilweise Zers.), $D.^{16}_{15}$ 0,907, n_D^{16} = 1,43356, M_D = 24,11 (ber. 24,26). Hydrolysiert sich schon in der Kälte leicht zum *γ-Acetopropylalkohol*, $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, $D.^{17}_{15}$ 1,007, n_D^{17} = 1,4436, M_D = 26,87 (ber. 26,83); *Semicarbazon*, $C_6H_{13}O_2N_3$, F. 155—157°. — II hydrolysiert sich dagegen selbst in der Wärme sehr langsam. Das durch Sättigen mit K_2CO_3 erhaltene Öl dest.

nicht unzers., bildet kein krystallisierendes Semicarbazon, färbt Schiffsches Reagens intensiv violett u. ist wahrscheinlich *Pentanol-(1)-al-(5)*, $HO \cdot [CH_2]_4 \cdot CHO$. — Für die Umlagerung I ⟶ II werden ähnliche Beispiele angeführt, welche dem allgemeinen Schema $>CH \cdot CH_2 \cdot OH \longrightarrow H_2O + —CH : CH—$ entsprechen. Man könnte sie als „Methylenumlagerung" bezeichnen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 1409—11. 8/5. 1933.) Lindenbaum.

W. W. Tschelinzew und **J. K. Nikitin**, *Kondensation von Furanderivaten. I. Doppelte Umsetzungen von Furfurylidenaceton mit anderen Kondensationsprodukten des Acetons.* (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **2** (64). 224—30. 1932. Saratow. — C. **1933**. I. 59.) Bersin.

R. J. W. Le Fèvre und **J. Pearson**, *Vergleich der dirigierenden Wirkung von Elementen mit aufeinanderfolgenden Atomzahlen. V. Die Nitrierung von 9-Phenylxanthyliumperchlorat.* (IV. vgl. C. **1933**. I. 1622.) Die bei der Nitrierung von 2,4,6-Triphenylpyryliumperchlorat erhaltenen Resultate zeigen, daß die positive Ladung des Pyryliumkerns am O-Atom oder in dessen nächster Nähe liegt u. daß die Formulierung der Pyryliumsalze als „Carboxoniumsalze" (Dilthey, Ber. dtsch. chem. Ges. **53** [1920]. 561) unhaltbar ist. Weitere Beweise für diese Ansicht ergeben sich aus dem Befund, daß 1. Xanthyliumferrichlorid durch HNO_3, deren Stärke zur Dinitrierung von Xanthon ausreicht, nicht verändert wird, u. daß 2. 9-Phenylxanthyliumperchlorat leicht zum 9-p-Nitrophenylxanthyliumperchlorat nitriert werden kann, das sich nicht weiter nitrieren läßt. Demnach enthält weder Xanthylium- noch 9-Phenylxanthyliumperchlorat koordinativ zweiwertigen O, dessen Anwesenheit zu Di- u. Trinitrierung führen würde; keine der beiden Verbb. hat die von Dilthey geforderte Carboniumstruktur. Eine Formel für den Pyryliumkern muß 1. Beziehungen zwischen den Stellungen 1,4 u. 1,2 (weil die Salze aus Pseudobasen mit OH in 2 oder 4 entstehen), zum Ausdruck bringen; 2. muß die positive Ladung so weit von 4 entfernt sein, daß ein dort stehender C_6H_5-Kern in p substituiert werden kann. Diesen Anforderungen entspricht die Formel **I**, aus der sich auch die Beständigkeit der Salze u. die Unbeständigkeit der freien Basen ableiten läßt. Auf Grund der neuen Pyryliumsalzformel lassen sich auch die Resultate bei der Nitrierung von Pyryliumsalzen mit den bei der Substitution im Benzolkern beobachteten Tatsachen in Einklang bringen. — 9-Phenylacridinjodmethylat wurde in die $FeCl_4$-Verb., das Perchlorat u. das Pikrat übergeführt. Die Salze geben aber nicht die der Konst. **II** entsprechenden Analysendaten. Das Perchlorat ist gegen HNO_3 ziemlich beständig u. wird bei gewöhnlicher Temp. annähernd mononitriert.

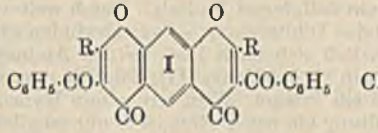


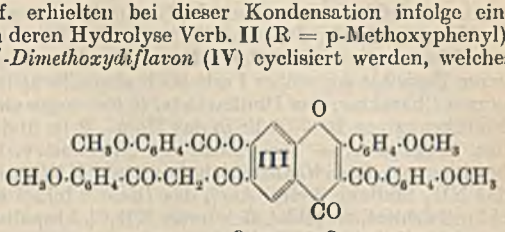


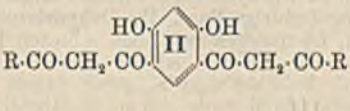
Versuche. *Xanthyliumferrichlorid*, aus Xanthydrol, HCl u. $FeCl_3$ in konz. HCl. Gelbe Krystalle, F. 195—197°. Wird durch HNO_3 (D. 1,5) bei gewöhnlicher Temp. kaum verändert. *9-Phenylxanthyliumperchlorat*, aus 9-Phenylxanthenol u. $NaClO_4$ in konz. HCl. Orange Tafeln aus Eg.-$HClO_4$, F. 274—275°. Wird durch HNO_3 (D. 1,42) bei 100° nicht verändert, gibt mit HNO_3 (D. 1,5) *9-p-Nitrophenylxanthyliumperchlorat* $C_{19}H_{12}O_7NCl$, orange Tafeln aus Eg.-$HClO_4$, F. 257—258°. Dieses liefert mit W. *9-p-Nitrophenylxanthenol* $C_{19}H_{13}O_4N$ (Nadeln aus verd. A., F. 116—118°), mit 10%ig. HNO_3 bei 170° p-Nitrobenzoesäure (F. 228—230°). — *9-p-Chlorphenylxanthenol* $C_{19}H_{13}O_2Cl$, aus der Grignardverb. des p-Chlorbrombenzols u. Xanthon in Ä. + Bzl. Nadeln aus verd. Methanol, F. 164°. *9-p-Chlorphenylxanthyliumperchlorat* $C_{19}H_{12}O_5Cl_2$, orange Nadeln, F. 280—281°. — *9-p-Bromphenylxanthenol*, analog aus p-Dibrombenzol. Nadeln, F. 132—133°. *9-p-Bromphenylxanthyliumperchlorat*, orange Prismen, F. > 300°. — *9-Phenyl-10-methylacridiniumsalze* (?). *Perchlorat*, dunkelgelbe Nadeln, F. 244—245°. *Ferrichlorid*, grüngelbe Nadeln aus Eg. + HCl, F. 161—162°. *Pikrat*, gelbgrüne Tafeln, F. 169—170°. Das Perchlorat nimmt in HNO_3 (D. 1,5) bei gewöhnlicher Temp. ca. 1 NO_2 auf. (J. chem. Soc. London **1933**. 482—84. Mai. London W. C. 1, Univ. Coll.) Og.

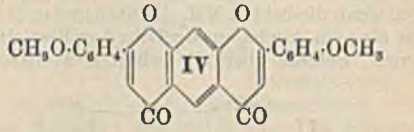
Joseph Algar, **Isabella B. Mc Carthy** und **Eveline M. Dick**, *Synthese von Diflavonen.* Die von Gulati u. Venkataraman (C. **1931**. II. 2739) durch Kondensation von Diacetoresorcin mit Benzosäureanhydrid u. Na-Benzoat erhaltene Substanz kann nicht Diflavon gewesen sein, denn dieses fluoresciert nach Ryan u. O'Neill (Proc. Roy. Irish Acad. **32** [1915]. 48) in konz. H_2SO_4 nicht schwach grün, sondern stark blau.

Tatsächlich erhielten Vff. bei obiger Kondensation *3,3'-Dibenzoyldiflavon* (I, R = C_6H_5). Bei dem Vers., die Benzoyle durch alkal. Hydrolyse zu entfernen, wurden beide Pyronringe geöffnet unter Bldg. von II (R = C_6H_5), welches leicht zu *Diflavon* cyclisiert werden konnte. — Desgleichen war die aus Diacetoresorcin, Anissäureanhydrid u. Na-Anisat von Gulati u. Venkataraman erhaltene Substanz von F. 192° nicht das 4'',4'''-Dimethoxydiflavon. Vff. erhielten bei dieser Kondensation infolge einseitiger Ringbldg. Verb. III u. durch deren Hydrolyse Verb. II (R = p-Methoxyphenyl). Letztere konnte zum wahren *4'',4'''-Dimethoxydiflavon* (IV) cyclisiert werden, welches erwartungsgemäß viel höher schm.







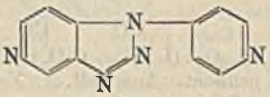
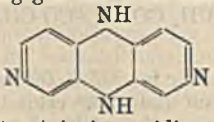


Versuche. *3,3'-Dibenzoyldiflavon*, $C_{38}H_{22}O_6$ (I, R = C_6H_5). Komponenten 10 Stdn. auf 190—200° erhitzt, dann mit Eg. gekocht. Aus Chlf.-A. Nadeln, F. 292°. H_2SO_4-Lsg. gelb, nicht fluorescierend. — *4,6-Di-[benzoylaceto]-resorcin*, $C_{24}H_{18}O_6$ (II, R = C_6H_5). Voriges mit 5%ig. alkoh. KOH 20 Min. gekocht, mit W. verd., mit HCl gefällt. Aus Chlf.-A. gelbe Nadeln, F. 203—204°. H_2SO_4-Lsg. hellgelb, intensiv blau fluorescierend. In sd. A. mit $FeCl_3$ schmutzig grün. — *Diflavon*. Durch 1-std. Kochen des vorigen mit alkoh. HCl. Nadeln, F. 280—281°, in H_2SO_4 prächtig blau fluorescierend. — *2,2'-Dimethyl-3,3'-dibenzoyldichromon*, $C_{28}H_{18}O_6$ (I, R = CH_3). Vorvoriges mit Acetanhydrid u. etwas Na-Acetat 1 Stde. gekocht, mit W. verd. Aus verd. Eg. (Kohle), dann Chlf.-A. Nadeln, F. 263—264°, in H_2SO_4 nicht fluorescierend. — *7-[Anisoyloxy]-6-[anisoylaceto]-3-anisoyl-4'-methoxyflavon*, $C_{42}H_{32}O_{11}$ (III). Diacetoresorcin mit Anissäureanhydrid u. etwas Na_2CO_3 10 Stdn. auf 190—200° erhitzt, mit Bzl. gekocht, Nd. mit k. A. u. sd. W. gewaschen. Aus Chlf.-A., dann Eg. (Kohle) hellgelbe Nadeln, F. 233—235°. H_2SO_4-Lsg. kirschrot, nicht fluorescierend. — *4,6-Di-[anisoylaceto]-resorcin*, $C_{26}H_{22}O_8$ (II, R = p-Methoxyphenyl). Aus III mit alkoh. KOH wie oben. Aus Chlf.-A., dann Xylol gelbe Nadeln, F. 203—204°. H_2SO_4-Lsg. orangen, grünlichblau fluorescierend. — *4'',4'''-Dimethoxydiflavon*, $C_{32}H_{18}O_6$ (IV). Aus vorigem mit alkoh. HCl wie oben. Aus Chlf.-A. Nadeln, F. 321—322°. H_2SO_4-Lsg. orangegelb, grün fluorescierend. (Proc. Roy. Irish Acad. Sect. B. **41**. 155—60. Mai 1933. Dublin, Univ.) Lindenbaum.

M. Chatelet, *Über eine Molekülverbindung Pyridin-Jod.* Pyridin löst große Mengen J mit hellgelber bis dunkelbrauner Farbe, je nach der Konz. Läßt man konz. Lsgg. an der Luft verdunsten, so entweicht zuerst nur Pyridin, u. das feste Prod. ist nicht J, sondern bildet hellgelbe Krystalle, u. Mk. lange, durchscheinende Nadeln, deren Lebensdauer allerdings sehr kurz ist, da sie schon nach 5 Min. größtenteils in Mikrokrystalle von J übergegangen sind. Eine direkte Analyse ist daher unausführbar. Vf. hat jedoch die Zus. der Krystalle durch Unters. der Verdampfungsgeschwindigkeit von konz. J-Pyridinlsgg. an freier Luft ermittelt. Die aus den Zeiten u. Lösungsgewichten konstruierten Kurven zeigten einen deutlichen Knick, als der Rückstand die Zus. JPy besaß. Vf. glaubt, daß das J in der Verb. sein n. Mol.-Gew. beibehalten hat, u. erteilt der Verb. die Formel $J_2(C_5H_5N)_2$. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 1421—23. 8/5. 1933.) Lindenbaum.

Ernst Koenigs und **Gerhard Jung**, *Über das 4,4'-Dipyridylamin und seine Derivate.* Vff. haben durch Einw. von PCl_3 auf γ-Aminopyridin in Ggw. von Pyridin (dieses ist durch Picolin oder Chinolin ersetzbar) ein Amin von der Zus. $C_{10}H_9N_3$ u. F. 274° erhalten, in welchem eine NH_2- oder Pyridonimidgruppe nicht nachweisbar war, so daß es am nächsten lag, in ihm das *4,4'-Dipyridylamin* (I) zu vermuten. Allerdings war diese Formel früher (C. **1926**. I. 1188) einer bei ca. 130° schm. Substanz zugeschrieben worden. Eine Nachprüfung ergab jedoch, daß jene Substanz ein Gemisch von viel γ-Aminopyridin u. wenig des neuen Amins 274° gewesen ist. In letzterem liegt

somit das reine I vor. Bei seiner Darst. mittels PCl_3 entsteht auch etwas *Phosphorigsäuretri-[γ-pyridylamid]*, $P(NH \cdot C_5H_4N)_3$. γ-Aminopyridin reagiert mit PCl_3 allein nicht u. mit $POCl_3$ selbst in Ggw. von Pyridin nicht. α-Aminopyridin liefert mit PCl_3 u. Pyridin keine analoge Verb. — I ist sehr resistent gegen alle Reagentien; z. B. wirken $C_6H_5 \cdot COCl$, HNO_2 u. C_2H_5J nicht ein. Bei Substitutionen werden die β-Stellen besetzt. Am leichtesten verläuft die Bromierung, u. zwar bildet sich auch bei ungenügender Br-Menge stets ein *Tetrabromderiv.* Sd. rote, rauchende HNO_3 wirkt auf I nicht ein. Mit Mischsäure verschiedener Konz. wurden ein *Mono-* u. ein *Dinitroderiv.* erhalten, deren Basizität gegenüber I erheblich abgeschwächt ist. Andererseits haben sie schwach sauren Charakter; das Dinitroderiv. liefert sogar ein definiertes Na-Salz. Durch weitere Einführung von Br — 3 Br in das Mono-, 2 Br in das Dinitroderiv. — verschwinden die bas. Eigg. ganz. — Die Konst. der Nitroderivv. ließ sich nach Red. zu den Aminen bestimmen. Das *Monoamin* lieferte mit HNO_2 ein *Triazolderiv.* (II); folglich nimmt das NH_2 Stellung 3 ein. Auch das *Diamin* bildet ein Triazol. Wird ferner sein Hydrochlorid erhitzt, so bildet sich unter NH_3Cl-Abspaltung ein neuer Ring, was nur möglich ist, wenn die beiden NH_2 die Stellen 3 u. 3′ einnehmen. Die cycl. Verb. besitzt Formel III, ist also ein Analogon des Dihydrophenazins u. eine 2-säurige Base. Ihr Dehydrierungsprod., welches ebenfalls erhalten werden konnte, ist dagegen nur noch schwach bas.

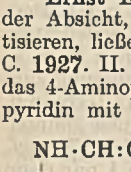
II  III 

Versuche. *4,4′-Dipyridylamin*, $C_{10}H_9N_3$ (I). 31 g 4-Aminopyridin mit 29 ccm PCl_3 u. nach 2 Min. mit 60 ccm Pyridin versetzt, 5 Stdn. im Bad von 140° erhitzt, flüchtige Teile abdest. Rückstand mit 15 ccm A., 250 ccm W. u. 30 ccm konz. HCl auf W.-Bad erhitzt, Filtrat mit NaOH gefällt, Pyridin mit W.-Dampf entfernt, Nd. aus 4,5 l W. umkrystallisiert (Rückstand *A*). 20,5 g Nadeln, F. 273—275°, fast unl. in k. W., zl. in A., sonst wl., ll. in Säuren. *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{11}N_3Cl_2$, aus W. + A. Nadeln, F. >300°. *Pikrat*, aus A. gelbe Prismen, F. 235° (Zers.). *Nitrat*, Nadeln, F. 226° (Zers.), fast unl. in verd. HNO_3. Dieses eignet sich gut zur Isolierung des Amins: Rohprod. (nach Entfernung des Pyridins) in 250 ccm W. u. 130 ccm 2-n. HNO_3 gel., h. filtriert, mit 10 ccm konz. HNO_3 versetzt usw. Ausbeute an Nitrat 34 g. — *Phosphorigsäuretri-[4-pyridylamid]*, $C_{15}H_{15}N_6P$. Rückstand *A* mit W. ausgekocht, in verd. HCl gel., Filtrat stark verd. u. mit NH_4OH gefällt. Derbe Krystalle, F. 305—308°, unl. außer in verd. Säuren. — *3,5,3′,5′-Tetrabrom-4,4′-dipyridylamin*, $C_{10}H_5N_3Br_4$. I u. wasserfreies Na-Acetat in Eg. gel., bei 80° mit Br in Eg. versetzt, 20 Min. gekocht, $^1/_2$ Stde. auf W.-Bad erhitzt, nach Erkalten mit W. gefällt. Aus wenig h. A. + h. W. gelbe Kryställchen, F. 222°, unl. in verd. Säuren, etwas l. in konz. HCl. — *3-Nitro-4,4′-dipyridylamin*, $C_{10}H_8O_2N_4$. 15 g I-Nitrat vorsichtig in 42 ccm 110—120° h. konz. H_2SO_4 eingetragen, bis zur fast beendeten Gasentw. auf 110° gehalten, auf Eis gegossen u. mit NH_4OH gefällt. Aus W. gelbe Nadeln mit 1 H_2O, lufttrocken F. 96°, wasserfrei F. 122—123°, ll. in verd. Säuren, auch Essigsäure, ferner in h. verd. NaOH (rot), aber nach Erkalten unverändert ausfallend. *Nitrat*, Prismen, F. 210° (Zers.). — *5,3′,5′-Tribromderiv.*, $C_{10}H_5O_2N_4Br_3$. Wie oben. Reinigung aus NaOH + Essigsäure, dann h. A. + h. W. Hellbraun, krystallin, F. 181°, meist wl., auch in konz. HCl, ll. in Alkalien (tief braunrot). — *3,3′-Dinitro-4,4′-dipyridylamin*, $C_{10}H_7O_4N_5$. 15 g I-Nitrat in 100° h. Gemisch von 70 g 60%ig. Oleum u. 15 ccm HNO_3 (D. 1,52) in 15 Min. eingerührt (Temp. nicht über 105°), nach beendeter Rk. (Probe mit W. verd., auf Zusatz von Alkali gelbe Krystalle, dann rote Lsg.) auf Eis gegossen u. sofort mit NH_4OH bis zur Rotfärbung, dann mit Essigsäure versetzt. Aus viel A. gelbe Blättchen, F. 195—196°, l. in verd. Mineralsäuren, nicht in Essigsäure, l. in verd. Laugen (rot). *Nitrat*, hellgelbe Krystalle, F. 187—188° (Zers.). *Pikrat*, aus A. gelbe Platten, F. 202°. Aus n. NaOH + 50%ig. NaOH das *Na-Salz*, $C_{10}H_6O_4N_5Na$, aus h. Aceton + Ä. rote Krystalle. — *5,5′-Dibromderiv.*, $C_{10}H_5O_4N_5Br_2$. Wie oben. Braunes Krystallpulver, F. 222—223°.

3-Amino-4,4′-dipyridylamin, $C_{10}H_{10}N_4$. 3-Nitroderiv. in 70° w. wss. Na_2S-Lsg. eingetragen u. 2 Stdn. auf W.-Bad erhitzt. Aus W. (Kohle) Nadeln, F. 239°, stark bas., ll. in verd. Säuren. *Nitrat*, gelbliche Spieße, F. 195° (Zers.). *Pikrat*, aus A. hellgelbe Spieße, F. 224°. Das Amin wird durch $HAuCl_4$ oxydiert. — *4′-Pyridyl-3,4-pyridotriazol*, $C_{10}H_7N_5$ (II). Voriges in 3-n. H_2SO_4 bei 0° mit Nitritlsg. versetzt, allmählich erwärmt u. schließlich 5 Min. gekocht, dann alkalisiert. Aus W. Nadeln, F. 183°, ll.

in verd. Säuren. *Chloroaurat*, $C_{10}H_7N_5$,2 $HAuCl_4$, hellorangene Krystalle, F. 249°. *Pikrat*, aus A. gelbe Kryställchen, F. 197—198°. — *3,3'-Diamino-4,4'-dipyridylamin*, $C_{10}H_{11}N_5$. Aus dem Dinitroderiv. mit Na_2S wie oben; nach Eintragen $1^1/_2$ Stdn. gekocht, bis die Lsg. rein braun war. Aus W. (Kohle) Nadeln, bisweilen derbe, gelbe Krystalle, F. 244—245°, unl. außer in h. W. u. A., ll. in Säuren. In h. A. mit alkoh. HCl das *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{13}N_5Cl_2$, Nadeln, sll. in W. *Nitrat*, gelbliche Spieße, Zers. ca. 300°. *Pikrat*, aus A. gelbe Nadeln, F. 238° (Zers.). — *3'-Amino-4'-pyridyl-3,4-pyridotriazol*, $C_{10}H_8N_6$. Aus vorigem wie oben. Aus W. Nadeln, F. 244°, ll. in verd. Säuren, diazotier- u. kuppelbar. *Pikrat*, aus A. Blättchen, F. 192°. — *Di-3,4-pyridodihydropyrazin*, $C_{10}H_8N_4$ (III). Hydrochlorid des vorvorigen im Rohr 12 Stdn. auf 215° erhitzt, in h. verd. HCl gel. (Kohle), h. mit verd. NH_4OH gefällt, Nädelchen in verd. HCl gel., mit Oxalsäurelsg. versetzt, *Oxalat* (aus W. Nadeln, bis 310° unverändert) in h. W. mit NH_4OH zerlegt. Gelbliche Nadeln, bis 310° nicht schm., l. in Säuren. *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{10}N_4Cl_2$, rötlichgelbe Nadeln. *Nitrat*, seidige, hellgelbe Nadeln. *Pikrat*, tief gelbe Nadeln, Zers. 300—301°. — *Di-3,4-pyridopyrazin*, $C_{10}H_6N_4$. III in verd. HCl bei 80° mit H_2O_2-Lsg., dann mit 2-n. NH_4OH versetzt, $^3/_4$ Stde. gekocht u. mehr NH_4OH zugegeben. Aus viel A., dann Lg. goldgelbe, lanzettförmige Spieße, F. 290—300°, l. in nicht zu verd. Mineralsäuren (rot). (J. prakt. Chem. [N. F.] **137**. 141—56. 16/5. 1933.) Lindenbaum.

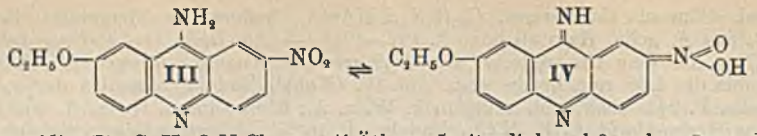
Ernst Koenigs und **Gerhard Jung**, *Über 3-Nitropyridylpyridiniumchlorid*. In der Absicht, das im vorst. Ref. beschriebene 3-Nitro-4,4'-dipyridylamin zu synthetisieren, ließen Vff. 4-Aminopyridin u. 3-Nitro-4-chlorpyridinhydrochlorid (dieses vgl. C. **1927**. II. 2758) in Pyridin aufeinander einwirken. Es zeigte sich jedoch, daß sich das 4-Aminopyridin gar nicht an der Rk. beteiligt, sondern daß sich 3-Nitro-4-chlorpyridin mit Pyridin zu *3-Nitro-4-pyridylpyridiniumchlorid* (I) verbindet. Dieses ist im Gegensatz zum 4-Pyridylpyridiniumdichlorid (C. **1931**. I. 3562 unten) das Salz einer einsäurigen Base, weil das NO_2 die Basizität herabsetzt. Die Bindung zwischen den beiden Pyridinkernen ist ziemlich schwach. Sd. verd. HCl u. auch sd. W. spalten I schnell in Pyridin u. *γ-Oxy-β-nitropyridin* (dieses vgl. l. c.), u. beim Erwärmen mit Anilin tritt baldige Aufspaltung zu *Glutaconaldehyddianil* (l. c.) ein. Durch Einw. von NH_4OH auf I entsteht eine Verb., welcher Vff. Formel II zuschreiben, da sie ein Phenylhydrazon bildet.



Versuche. *3-Nitro-4-pyridylpyridiniumchlorid*, $C_{10}H_8O_2N_3Cl$ (I). 10 g 3-Nitro-4-chlorpyridinhydrochlorid mit 40 ccm Pyridin bis zum Erstarren auf 40—50° erwärmt, nach Stehen abgesaugt, mit wenig A. u. viel Aceton gewaschen. Aus A. derbe Krystalle, F. 175°. *Chloroaurat*, aus sehr verd. HCl gelbe Nadeln, F. 171—172°. — *5-[3'-Nitro-4'-pyridylamino]-pentadienal*, $C_{10}H_9O_3N_3$ (II). Aus I in k. W. mit 2-n. NH_4OH. Aus A. hellrote Nadeln, F. 161°, teilweise l. in verd. Alkali (rot), durch Essigsäure wieder fällbar, l. in verd. Mineralsäuren. *Hydrochlorid*, rote Kryställchen, F. 171°, wl., durch sd. W. zers. In sd. A. das *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{15}O_2N_5$, aus A. blauschwarze Nädelchen, F. 147°. (J. prakt. Chem. [N. F.] **137**. 157—60. 16/5. 1933. Breslau, Univ.) Lindenb.

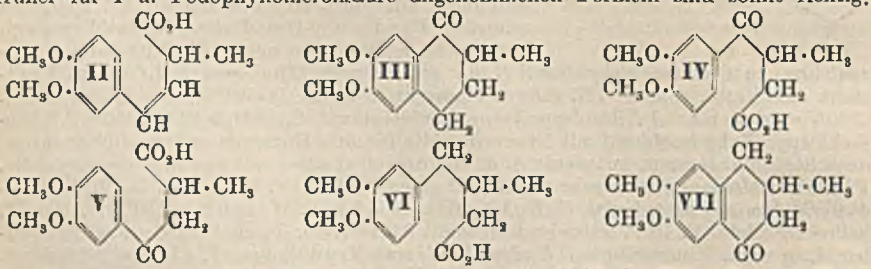
O. J. Magidson und **A. M. Grigorowski**, *Die Bildung von meso-Chloracridinen und die Beweglichkeit des Chlors in der meso-Stellung*. Die Darst. von *meso*-Chloracridinen, die bisher aus dem Acridon mittels PCl_5 erhalten wurden, wird durch Einw. von $POCl_3$ — das bereits Lesnianski (C. **1929**. I. 3105) zur analogen Herst. von Acridon angegeben hat — auf N-Phenylanthranilsäuren vereinfacht. Aus *N-Phenyl-*, *N-(4'-Äthoxyphenyl)-*, *N-(4'-Äthoxyphenyl)-4-nitro-* u. *N-(4'-Äthoxyphenyl)-5-nitroanthranilsäure* wurden durch Ringschluß u. gleichzeitige Substitution des Keto-Sauerstoffs die entsprechenden *meso*-Chloracridine erhalten. Die Ausbeuten sind sehr gut u. werden von der Haftfestigkeit des Cl am Acridinrest beeinflußt. Messungen an essigsauren Salzen ergaben, daß die Hydrolysengeschwindigkeit in Essigsäure beim *9-Chloracridin* am größten ist; durch eine Äthoxygruppe in 2-Stellung wird sie vermindert; bei der 7-Nitroverb. (II) ist sie größer als bei der 6-Nitroverb. (I). Infolge der konjugierten Bindung zwischen der 7- u. 9-Stellung bildet sich beim *2-Äthoxy-7-nitro-9-aminoacridin* (III) in alkoh. alkal. Lsg. beim Verdünnen mit A. eine tautomere Form (IV), die sich bei Zusatz von Alkali wieder umlagert.

Versuche. *2-Chlor-4-nitrobenzoesäure* aus 2-Chlor-4-nitrotoluol, F. 139—140°. — *9-Chloracridin* aus N-Phenylanthranilsäure, F. 119—120°. — *2-Äthoxy-9-chloracridin* aus 4'-Äthoxydiphenylamin-2-carbonsäure, F. 142—144°. — *2-Äthoxy-6-nitro-*



9-chloracridin (I), $C_{15}H_{11}O_3N_2Cl$, aus 4'-Äthoxy-5-nitrodiphenyl-2-carbonsäure, F. 187 bis 188°. — *2-Äthoxy-7-nitro-9-chloracridin* (II), $C_{15}H_{11}O_3N_2Cl$, aus 4'-Äthoxy-4-nitrodiphenylamin-2-carbonsäure, F. 190—191°; als Nebenprod. *2-Äthoxy-7-nitroacridon*, F. 365—370°. — *2-Äthoxy-6-nitro-9-phenoxyacridin*, $C_{21}H_{16}O_4N_2$, aus I mit Phenol, F. 173—174°. — *2-Äthoxy-6-nitro-9-aminoacridin*, $C_{15}H_{13}O_3N_3$, aus vorigem mit NH_3 oder direkt aus I mit Phenol u. NH_3, F. 310°. — *2-Äthoxy-7-nitro-9-phenoxyacridin*, $C_{21}H_{16}O_4N_2$, aus II u. Phenol, F. 152—153°. — *2-Äthoxy-7-nitro-9-aminoacridin* (III), $C_{15}H_{13}O_3N_3$, aus vorigem u. NH_3, F. über 300°. (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**. 866—72. 1040. 7/6. 1933. Synthet. Abteilung d. Chem.-Pharmazeut. Forsch.-Instituts NKTP, Moskau.) Schwalbach.

W. Borsche und **J. Niemann**, *Über Podophyllin.* III. (II. vgl. C. **1932**. II. 3725.) Vff. haben die 6,7-Stellung der Methylendioxygruppe in der *Podophyllomeronsäure* durch Synthese des *Phyllomeroldimethyläthers* (I) auf 2 verschiedenen Wegen bewiesen: 1. Kondensation von Veratrumaldehyd mit methylbernsteinsaurem Na zur Säure II, Hydrierung der Doppelbindung u. Cyclisierung zum Tetralon III, Red. zum Tetralin u. Dehydrierung. Das erhaltene Prod. war mit I ident. — 2. Kondensation von Veratrol mit Methylbernsteinsäureanhydrid zu einem Gemisch der Säuren IV u. V, aus welchem IV rein isoliert werden konnte; Red. von IV zu VI u. Cyclisierung zum Tetralon VII, verschieden von III (Beweis für Formel IV!); Red. von VII zum Tetralin u. Dehydrierung. Das erhaltene Prod. war wieder ident. mit I. — Die Ringschlüsse könnten auch nach den anderen o-Stellungen hin erfolgen, aber eine einfache Überlegung zeigt, daß beide Wege über v e r s c h i e d e n e Tetralone zu dem g l e i c h e n I nur dann führen können, wenn bei der ersten Synthese III, bei der zweiten VII vorliegt. Die früher für I u. Podophyllomeronsäure angenommenen Formeln sind somit richtig.

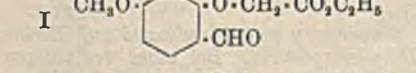


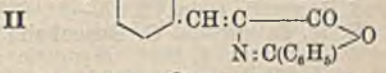
V e r s u c h e. *2-Methyl-6,7-dimethoxytetralon-(1)*, $C_{13}H_{16}O_3$ (III). Je 18 g Veratrumaldehyd u. methylbernsteinsaures Na mit 10 ccm Acetanhydrid 30 Stdn. auf 115 bis 125° erhitzt, mit W. u. Ä. bis zur Lsg. geschüttelt, mit Soda alkalisiert, alkal. Lsg. mit Ä. gewaschen, angesäuert u. ausgeäthert. Säuren mit sd. CH_3OH-H_2SO_4 verestert, Fraktion 180—230° (14 mm) (Ester von II enthaltend) katalyt. hydriert, Prod. mit konz. H_2SO_4 auf W.-Bad erwärmt, auf Eis gegossen usw. Aus CH_3OH Prismen, F. 129—130°. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{19}H_{20}O_6N_4$, aus Chlf.-CH_3OH dunkelrote Prismen, F. 259—260° (Zers.). — *Phyllomeroldimethyläther*, $C_{13}H_{14}O_2$ (I). III mit amalgamiertem Zn u. rauchender HCl 3 Stdn. gekocht, Rk.-Prod. mit Se 20 Stdn. auf 250—280° erhitzt, mit Ä. extrahiert usw. In CH_3OH das *Pikrat*, $C_{19}H_{17}O_9N_3$, rote Nädelchen, F. 118—120°. Daraus die freie Verb., im Vakuum sublimiert, dann aus Hexan Nadelbüschel, F. 98—99°. — *β-Veratroylbuttersäure*, $C_{13}H_{16}O_5$ (IV). 28 g Veratrol u. 23 g Methylbernsteinsäureanhydrid in 160 ccm Nitrobenzol mit 60 g $AlCl_3$ versetzt, 2 Tage stehen gelassen, dann wie üblich. Aus der Ä.-Lsg. der Rohsäuren krystallisierte IV aus (aus der Mutterlauge harziger Rückstand R). Aus W. Nadeln, F. 107—108°. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in CH_3OH-HCl das *Methylester-2,4-dinitrophenylhydrazon*, $C_{20}H_{22}O_8N_4$, aus CH_3OH-Aceton rote Nädelchen, F. 155—156°. *Methylester*, $C_{14}H_{18}O_5$, aus CH_3OH Prismen, F. 74—75°. — Durch Verestern des Rückstandes R ein *isomerer Methylester*, $C_{14}H_{18}O_5$, Kp.$_{12}$ 218—220°. — *β-Veratrylbuttersäure*, $C_{13}H_{18}O_4$ (VI). IV mit Zn u. HCl wie oben reduziert, Öl mit CH_3OH-H_2SO_4 u. CH_2N

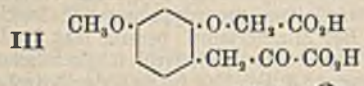
verestert u. katalyt. reduziert, Prod. mit sd. wss.-methanol. KOH verseift, mit Ä. gewaschen, angesäuert u. ausgeäthert. Kp.$_{15}$ 200—220°. — *3-Methyl-6,7-dimethoxytetralon-(1)*, $C_{13}H_{16}O_3$ (VII). Aus VI mit konz. H_2SO_4 (W.-Bad). Aus CH_3OH Prismen, F. 120—121°. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{19}H_{20}O_6N_4$, aus Aceton-CH_3OH rote Nädelchen, F. 200—201° (Zers.). — Überführung von VII in I wie oben bei III. — Obigen Rückstand R mit Zn u. HCl reduziert usw. wie bei VI. Öl lieferte 2 Hauptfraktionen: 1. Kp.$_{15}$ 165—175°. Alkal. verseift u. mit Ä. ausgezogen. Aus dem Auszug *Tetrahydrophyllomerolmonomethyläther*, $C_{12}H_{16}O_2$, Kp.$_{15}$ 160—162°, aus Hexan Krystalle, F. 98—101°. Aus der alkal. Lsg. mit Säure u. Ä. *Tetrahydrophyllomerol*, $C_{11}H_{14}O_2$, Kp.$_{15}$ 155—160°, aus Hexan Nadeln, F. 76—80°. — 2. Kp.$_{15}$ 175—190°. Schied Krystalle von obigem $C_{12}H_{16}O_2$ ab. Öliger Anteil lieferte durch Dehydrieren mit Se u. Zerlegen mit Ä. u. NaOH *Phyllomerolmonomethyläther*, $C_{12}H_{12}O_2$, aus Hexan Blättchen, F. 119—122°, u. I (vgl. oben). — *Phyllomeronsäure* konnte mit CH_2J_2 u. CH_3ONa-Lsg. (100°, 20 Stdn.) partiell in *Podophyllomeronsäure* zurückverwandelt werden. — *Apopikropodophyllin* (I. Mitt.) ist nicht opt.-inakt., sondern stark rechtsdrehend. $[\alpha]_D^{17}$ = + 99,6° u. $[\alpha]_D^{16}$ = +107,0°. Vgl. Späth u. Mitarbeiter (C. **1932**. II. 3412). (Liebig Ann. Chem. **502**. 264—72. 15/5. 1933. Frankfurt a. M., Univ.) Lindenbaum.

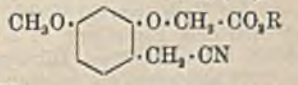
F. B. La Forge, H. L. Haller und **L. E. Smith**, *Strukturbestimmung des Rotenons.* (Vgl. Haller, C. **1933**. I. 1784 u. früher.) Zusammenfassender Bericht mit vollständigem Literaturnachweis. (Chem. Reviews **12**. 181—213. April 1933. Washington, Bureau of Chemistry and Soils.) Lindenbaum.

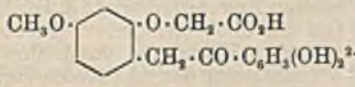
Alexander Robertson, *Versuche über die Synthese des Rotenons und seiner Derivate.* III. *Der Dehydrorotenonkern.* (II. vgl. C. **1932**. II. 880.) Die heute angenommenen Formeln für Dehydrorotenon enthalten einen Chromenochromonkern vom Typ VII; die Bldg. der Phenolsäuren (Derrissäure, Degueliasäure) vom Typ V aus Dehydrorotenonderivv. durch Einw. von Alkali ist auf eine Spaltung des Rings in VII zurückzuführen, die wahrscheinlich über die Stufe VI verläuft. Die analogen Iso- u. Tetrahydroverbb. verhalten sich ähnlich. Die Phenolsäuren bilden bei der W.-Abspaltung mit $(CH_3CO)_2O$ das Chromenochromon zurück. Chromone vom Typ VII sind bisher nicht dargestellt worden. Vf. konnte eine Synthese derartiger Verbb. ausarbeiten, die einen Vergleich der natürlichen Dehydrorotenone mit synthet. Material ermöglichen wird. Infolge der schwierigen Zugänglichkeit des 2-Oxy-4,5-dimethoxybenzaldehyds wurden die Verss. zunächst mit Resorcylaldehyd-4-methyläther ausgeführt. Der Phenoxyessigester I wurde mit Hippursäure zu II kondensiert, das Oxim der daraus durch Hydrolyse erhaltenen Brenztraubensäure III gibt mit Acetanhydrid das Nitril IV (R = H). Der entsprechende Methylester (R = CH_3) gibt bei der Hoesch-Synthese mit Resorcin ein öliges Ketimin, das bei der Hydrolyse ein Gemisch aus der Säure V u. ihrem Methylester liefert. Unter den Bedingungen der Umwandlung von Derrissäure in Dehydrorotenon gibt V das Acetat des Chromons VII. Obwohl es nicht möglich war, ein Zwischenprod. der Ringschlußrk. zu isolieren, kann man wohl annehmen, daß intermediär das Diketon VI entsteht. Bei der Hydrolyse mit Alkali erhält man aus VII u. dessen Acetat wieder die Säure V; die Spaltung ist völlig analog der Bldg. von Derrissäure bzw. Degueliasäure aus Dehydrorotenon bzw. Dehydro-

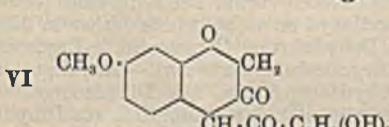


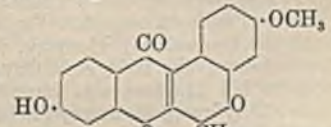












deguelin. — In ähnlicher Weise wurde auch die V entsprechende methoxylfreie Säure in ein Analoges von VII übergeführt.

Versuche. *2-Aldehydo-5-methoxyphenoxyessigsäureäthylester* $C_{12}H_{14}O_5$ (I), aus Resorcylaldehyd-4-methyläther, Bromessigester u. K_2CO_3 in Aceton. Nadeln aus PAe., F. 64°, Kp.$_{15}$ 220—230°. *Semicarbazon* $C_{13}H_{17}O_5N_3$, Tafeln aus A. + Eg., F. 222°. — *Azlacton* $C_{21}H_{19}O_6N$ (II), aus I u. Hippursäure mit Acetanhydrid u. Na-Acetat auf dem W.-Bad. Gelbe Nadeln aus A., F. 128—129°. Gibt mit sd. 10%ig. NaOH *5-Methoxyphenoxyessigsäurebrenztraubensäure-(2)* $C_{12}H_{12}O_7$ (III), Tafeln aus Eg., F. 250—251° (Zers.). *Anhydroform des Oxims* $C_{12}H_{13}O_7N$, beim Umkrystallisieren des rohen Oxims aus W. Nadeln, F. 128—130°, erstarrt bei 140—145° zu Prismen u. schm. erneut bei 152 bis 153°. — *5-Methoxyphenoxyessigsäure-2-acetonitril* $C_{11}H_{11}O_4N$ (IV, R = H), aus dem rohen Oxim von III u. Acetanhydrid auf dem W.-Bad. Nadeln aus verd. A., F. 156°. *Methylester* $C_{12}H_{13}O_4N$ (IV, R = CH_3), mit Diazomethan in Ä. Prismen aus verd. Methanol oder Tafeln aus Bzl.-Lg., F. 88°. *5-Methoxy-2-[2,4-dioxyphenacyl]-phenoxyessigsäure* („*5-Methoxyphenoxyessigsäure-2-resacetophenon*") $C_{17}H_{16}O_7$ (V), durch Umsetzung des Methylesters IV mit Resorcin. $ZnCl_2$ u. HCl in Ä. u. Erwärmen des Rk.-Prod. mit W. Fast farblose Nadeln mit 1 H_2O aus verd. A., F. 193°. $FeCl_3$-Rk. in A. bräunlichrot. Daneben entsteht der *Methylester* $C_{18}H_{18}O_7$, Prismen aus Bzl., F. 89—90°, $FeCl_3$-Rk. in A. weinrot, bei Verd. mit W. rotbraun. — *7-Oxy-7'-methoxychromeno-(3',4' : 2,3)-chromon* $C_{17}H_{12}O_5$ (VII). Das *Acetat* $C_{19}H_{14}O_6$ (fast farblose Nadeln aus A., F. 195°) entsteht beim Kochen von V mit $(CH_3CO)_2O$ u. Na-Acetat; man verseift durch Kochen mit A. u. konz. HCl. Fast farblose kleine Prismen aus 80%ig. A., F. 258—260° (Zers.). Liefert ebenso wie das Acetat mit sd. NaOH wieder V. — *2-Aldehydophenoxyessigsäureäthylester* $C_{11}H_{12}O_4$ (analog I), aus Salicylaldehyd, Bromessigester u. K_2CO_3 in Aceton. F. 34—35°, Kp.$_{23}$ 195—197°. *Semicarbazon* $C_{12}H_{15}O_4N_3$, Nadeln aus A., F. 178°. *Azlacton* $C_{20}H_{17}O_5N$ (analog II), aus dem Aldehyd u. Hippursäure. Gelbe Nadeln aus A., F. 131°. Daraus durch Kochen mit NaOH, Umsetzung der entstandenen Brenztraubensäure mit $NH_2 \cdot OH$ u. Erwärmen des Oxims mit Acetanhydrid *Phenoxyessigsäure-2-acetonitril* $C_{10}H_9O_3N$ (wie IV), Prismen aus Bzl., F. 136°. Der *Methylester* $C_{11}H_{11}O_3N$ (Tafeln aus verd. Methanol, F. 68°) liefert mit Resorcin, $ZnCl_2$ u. HCl in Ä. nach Kochen mit W. *2-[2,4-Dioxyphenacyl]-phenoxyessigsäure* („*Phenoxyessigsäure-2-resacctophenon*") $C_{16}H_{14}O_6$ (analog V), Nadeln aus verd. Methanol, F. 206°, $FeCl_3$-Rk. in A. dunkelrot. Daraus durch Kochen mit Acetanhydrid u. Na-Acetat *7-Acetoxychromeno-(3',4' : 2,3)-chromon* $C_{18}H_{12}O_5$ (analog VII), Nadeln aus Eg.-A., F. 178°, das beim Kochen mit wss.-alkoh. NaOH das Ausgangsmaterial regeneriert. — *2-Oxyphenylbrenztraubensäureoxim* $C_9H_9O_4N$, aus 3-Oxycumarin durch Kochen mit 10%ig. NaOH u. Umsetzen mit $NH_2 \cdot OH$. Nadeln aus Bzl., F. 126° (Zers.). Liefert mit Acetanhydrid auf dem W.-Bad *2-Oxyphenylacetonitril* C_8H_7ON, Prismen aus Bzl., F. 122°; gibt mit $FeCl_3$ in W. eine schwache violette, in A. keine Färbung. — *Azlacton des Diacetylresorcylaldehyds* $C_{20}H_{15}O_6N$, aus Resorcylaldehyd, Hippursäure, Acetanhydrid u. Na-Acetat. Ledergelbe Nadeln aus A., F. 130°. *Azlacton des 2-Acetyl-4-methylätherresorcylaldehyds* $C_{19}H_{15}O_5N$, analog aus Resorcylaldehyd-4-methyläther. Strohgelbe Prismen aus A., F. 150°. (J. chem. Soc. London **1933**. 489—93. Mai. London, School of Hyg. and Tropical Med.) Ostertag.

Venancio Deulofeu, *Chemie der Gallensäuren.* Übersicht. (Chemia [Rev. Centro Estud. Doctorado Quim.] **8**. 570—81. 635—44.) Willstaedt.

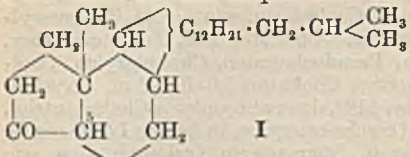
R. K. Callow und **O. Rosenheim**, *Die Einwirkung von Selendioxyd auf Sterine und Gallensäuren.* 1. Mitt. *Ergosterin und Dihydroergosterin.* Bei einer vorläufigen Unters. des Verh. von 50 Verbb. der Sterin- u. Gallensäuregruppe gegen Selendioxyd ergab sich eine Einteilung in 3 Klassen: 1. Bei Zimmertemp. bereits trat Red. ein zu Selen bei Ergosterin, Dihydroergosterin, Lumisterin, Calciferol u. Apocholsäure; 2. bei 100° reagierten die meisten Ergosterinderivv., 3. bei 100° in Eg. oder Nitrobenzol als Lösungsm. reagierten fast alle Cholesterinderivv. Verbb., die eine Doppelbindung oder eine Brückenbindung haben sollen, die durch ihre Resistenz gegen katalyt. Hydrierung ausgezeichnet ist, gehören zu den reaktiveren Verbb. Die Bldg. eines Ketons, wie es aus anderen ungesätt. Verbb. mit Selendioxyd entsteht, wurde bisher in dieser Reihe nie beobachtet; Hauptrk. ist partielle Dehydrierung (Ergosterin, α-Ergostenol Apocholsäure) oder Bldg. eines Oxyds (Dihydroergosterin, Cholesterin). — Aus Ergosterin entsteht bei Zimmertemp. hauptsächlich Dehydroergosterin, aus Dihydroergosterin ebenso Dihydroergosterinoxyd neben etwas Ergosterin D, das bekanntlich aus Dihydroergosterin auch mit Mercuriacetat oder Benzopersäure sich bildet. Ergosterin D entsteht

sicher nicht über die Zwischenstufe des Oxyds. In Ggw. von etwas Schwefelsäure liefert nämlich das Oxyd des Dihydroergosterylacetat Ergosteryl B_3-Acetat, das zwei Doppelbindungen in Konjugation enthält (Windaus, Dithmar, Murke u. Suckfüll, C. **1931**. II. 1431), während Ergosteryl D-Acetat sich unter diesen Bedingungen nicht isomerisiert — sondern erst mit HCl-Gas in Chlf. in Ergosteryl B_3-Acetat übergeht.

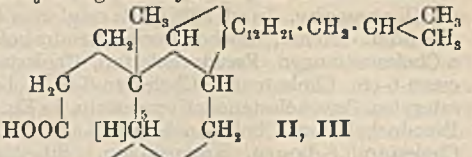
Versuche. In sd. 90%ig. A. reagierten nicht Cholesterin, sein Acetat, Cholesterylchlorid u. -bromid, Allocholesterin, Pseudocholesterin, α-Cholestantriol, Cholesteryläther, α-Cholesterinoxyd, Pseudocholestan, Cholesten, Pseudocholesten, Cholesterylen, Cholestan-6-on, Cholestenon, Cholestan-6-on-3-ol-acetat, Cholestan-3,6-dion-5-ol, Oxycholesterylen, Oxycholestenon, Koprosterin, in Eg. bei 110°, diese alle außer α-Cholestantriol, Pseudocholestan, Cholestan-6-on-3-ol-acetat u. Oxycholesterylen, in beiden Lösungsmm. Cholestan-3,6-dion u. Koprostanon. Sitosterin u. Stigmasterin verhalten sich wie Cholesterin. Ergosterin, Dihydroergosterin, Lumisterin u. Calciferol reagieren bei gewöhnlicher Temp. in 90%ig. A., Ergosterylbenzoat, Dehydroergosterin, Ergosterinperoxyd, Ergosterin B_3, Ergosterin D, α-Ergostenol, α-Ergosten, α-Ergostenon u. Dihydroergosterinoxyd reagieren in sd. 90%ig. A. glatt, Zymosterin nur langsam. β-Ergostenol u. Dehydroergostenol reagieren erst in Eg. bei 100°. Apocholsäure reagiert in 80%ig. A. bei Zimmertemp., ihr Methylester, Dioxycholensäuremethylester, Choladiensäure u. Cholatriensäure, ebenso Abietinsäure erst in sd. 90%ig. A., Dioxycholadiensäure, β-Amyrinbenzoat, Ketooxyoestrin, Digitoxigenin u. Gitoxigenin in Eg. bei 100°; reaktionslos blieben Cholsäure, Desoxycholsäure, 12-Ketocholansäure, Dehydrodesoxycholsäure u. Digitaligenin. — *Dehydroergosterylacetat*, $C_{30}H_{44}O_2$. Aus Ergosterin u. Selendioxyd; Acetylierung. Aus Essigester F. 145—147°, $[\alpha]_D^{20} = +162°$, $[\alpha]_{5461}^{20} = +201°$ (in Chlf.). — *Dehydroergosteryl-3,5-dinitrobenzoat*, $C_{35}H_{44}O_6N_2$. Darst. analog. Aus Essigester carmesinfarbene Blättchen, F. 185—189° (bei 170° Gelbfärbung). — *Dihydroergosterin*, $C_{28}H_{46}O$. Aus Ergosterin mit H_2 u. Palladium-Tierkohle in Ä., die Red. mit Na in A. gelang nicht (Windaus u. Brunken, C. **1928**. I. 1879). Reinigung über das *Benzoylderiv.*, $C_{35}H_{50}O_2$, F. 190—194° (aus Essigester). F. 173—175°. *3,5-Dinitrobenzoat*, $C_{35}H_{48}O_6N_2$. Aus Essigester Nadeln, F. 206,5—207,5°, $[\alpha]_D^{20} = -1,8°$, $[\alpha]_{5461}^{20} = -2,0°$ (in Bzl.). — *Dihydroergosterinoxyd*, $C_{28}H_{46}O_2 \cdot {}^1/_2\,CH_3OH$. Aus dem vorigen mit Selendioxyd in Bzl.-A., Reinigung über den 3,5-Dinitrobenzoesaureester. Aus Methanol Nadeln, F. 99°, ohne Lösungsm. F. 110—111°, $[\alpha]_D^{20} = -44,3°$, $[\alpha]_{5161}^{20} = -53,1°$ (in Chlf.). Das Präparat enthielt dem Spektrum nach 1,5% Ergosterin D (s. unten). Das Digitonid war in 90%ig. A. l., fiel aber auf W.-Zusatz aus. *Acetat*, $C_{30}H_{48}O_3$, Krystallfl. enthaltende Nadeln aus Methanol, F. (trocken) 107—109°, $[\alpha]_D^{20} = -47°$, $[\alpha]_{5161}^{20} = -58°$ (in Chlf.). *Benzoat*, $C_{35}H_{50}O_3$, aus wss. A. Nadeln, F. 118—120°, $[\alpha]_D^{20} = -36°$, $[\alpha]_{5161}^{20} = -43°$ (in Chlf.). *3,5-Dinitrobenzoat*, $C_{35}H_{48}O_7N_2$ aus A. hellgelbe Nadeln, F. 198° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = -25°$, $[\alpha]_{5161}^{20} = -30°$ (in Bzl.). — *Ergosterin D*, $C_{28}H_{44}O$. Aus dem rohen SeO_2-Einwirkungsprod. auf Dihydroergosterin durch Kochen mit Acetanhydrid; Abtrennung des beim Erkalten ausfallenden Öls [aus A., dann Aceton, F. 170—173°, $[\alpha]_D^{20} = +11°$, $[\alpha]_{5461}^{20} = +13°$ (in Chlf.)]; Verseifung. Blättchen aus A., F. 162—164°, $[\alpha]_D^{20} = +17°$, $[\alpha]_{5461}^{20} = +20°$ (in Chlf.). Hauptbande bei 242 mμ, schwache Banden bei 238 u. 252 mμ. — *Ergosterin B_3*, $C_{28}H_{44}O$. Aus Dihydroergosterinoxyd durch längeres Kochen mit Acetanhydrid (bei Ggw. von Spuren Mineralsäure) oder dem Dihydroergosterinoxydacetat mit Eg. u. etwas Schwefelsäure; Verseifung des Acetats (aus A. Blättchen, F. 139—141°, $[\alpha]_D^{20} = -196°$, $[\alpha]_{5461}^{20} = -241°$ [in Chlf.]). Aus wss. A. Blättchen, F. 136—137,5°, $[\alpha]_D^{20} = -207°$, $[\alpha]_{5461}^{20} = -253°$ (in Bzl.). Absorptionsmaximum bei 242 mμ. (J. chem. Soc. London **1933**. 387—90. April. London, NW 3, National Institute for Medical Research.) Bergmann.

R. Langer, *Koprosterin und Lithobiliansäure*. Da die Dicarbonsäure aus Koprosterin von Gardner u. Godden (Biochemical J. **7** [1913]. 590) bei der therm. Zers. dasselbe Brenzketon I gibt wie die Dihydrodielssäure (II), kann sie sich von II nur durch die Anordnung der Substituenten an C_5 unterscheiden; sie muß also Formel III haben u. ist danach der Lithobiliansäure (IV) u. nicht der Isolithobiliansäure (V) analog: Oxydative Absprengung der Isopropylgruppe der Seitenkette muß III in IV überführen. Da nach Windaus u. Riemann (C. **1923**. III. 156) aus Koprosterin bei energ. Oxydation Isolithobiliansäure entstehen soll, hat Vf. diesen Befund nachgeprüft. Er ist nicht richtig. Aus reiner Dicarbonsäure III entsteht nur IV, kein V. Offenbar haben die genannten Autoren statt III ein Präparat gehabt, das ein durch Öffnen von Ring A zwischen C_2 u. C_3 (statt C_3 u. C_4) entstandenes Nebenprod. enthielt. Letzteres mußte

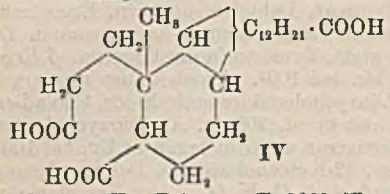
Isolithobiliansäure V liefern, die aus dem Oxydationsgemisch allein herausgearbeitet worden ist. — Die fragliche Dicarbonsäure $C_{27}H_{46}O_4$ (F. 250°) wurde in Anlehnung an Windaus u. Linsert (C. **1927**. I. 3197) aus Cholesterin hergestellt, das mit Nickelkatalysator auf 240° im Rohr erhitzt wurde. Nach Abtrennung des wl. Cholestan-3-ons wurde das rohe Koprostanon mit CrO_3 in Eg. aufoxydiert. Die Lithobiliansäure



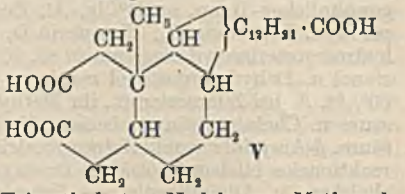
I



II, III



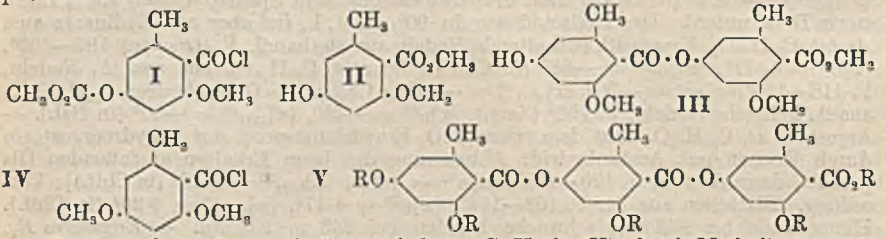
IV



V

wurde (aus Eg. Prismen, F. 280° [Zers.]) als Trimethylester, Nadeln aus Methanol, F. 110°, u. als Brenzlithobiliansäure, aus 80%ig. Essigsäure F. 201°, identifiziert. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **216**. 189—92. 13/4. 1933. Göttingen, Univ.) Bergm.

Frederick W. Canter, Alexander Robertson und **Roy B. Waters**, *Flechtensäuren. V. Eine Synthese von O-Tetramethylgyrophorsäuremethylester.* (IV. vgl. C. **1933**. I. 2823.) Die von Asahina u. Fuzikawa (C. **1932**. II. 717) u. Koller (C. **1933**. I. 66) aufgestellte Formel der *Gyrophorsäure* (V, R = H) wird durch Synthese des Esters V mit R = CH_3 bestätigt. Dieser entsteht durch Umsetzung des Chlorids I mit dem Ester II, Entfernung der Carbomethoxygruppe u. Kondensation der so erhaltenen Verb. III mit dem Chlorid IV u. ist ident. mit der Verb. aus natürlicher Gyrophorsäure.



Versuche. *Isoeverninsäuremethylester*, $C_{10}H_{12}O_4$ (II), durch Methylierung von p-Carbomethoxyorsellinsäure mit CH_3J u. Ag_2O in sd. Aceton u. Spaltung des entstandenen *Carbomethoxyisoeverninsäuremethylesters* (F. 87° aus PAe.) mit alkoh. KOH. Nadeln aus Bzl., F. 112°. Gibt keine $FeCl_3$-Rk. — *Carbomethoxyisoeverninoylchlorid* (I), aus Carbomethoxyisoeverninsäure u. PCl_5 in Chlf. Nadeln, F. 45—48°. Zers. sich an feuchter Luft rasch. Das entsprechende *Anilid*, $C_{17}H_{17}O_5N$, bildet Prismen aus 50%ig. Methanol, F. 149—150°. Verss. zur Darst. von *O-Acetylisoeverninsäure* durch Oxydation von Acetylisoverninaldehyd oder durch Acetylierung von Isoeverninsäure waren erfolglos. — *O-Dimethyllecanorsäuremethylester*, $C_{19}H_{20}O_7$ (III), durch Umsetzung von I mit II in Pyridin u. Behandlung des Rk.-Prod. mit verd. NaOH in Aceton. Nadeln aus Methanol, F. 142°. — *O-Dimethylorcylaldehyd*, F. 67°. Daraus mit $KMnO_4$ in Aceton bei 40—45° *O-Dimethylorsellinsäure*, Tafeln aus Bzl., F. 145—146° (Zers.). *Anilid, 2,4-Dimethoxy-6-methylbenzanilid*, $C_{16}H_{17}O_3N$, Nadeln aus 50%ig. Methanol, F. 131°. — *O-Tetramethylgyrophorsäuremethylester*, $C_{29}H_{30}O_{10}$ (V, R = CH_3), aus III u. Dimethylorsellinoylchlorid (IV) in Pyridin. Prismen aus Aceton, F. 195°. — *Carbomethoxyisoeverninaldehyd*, aus p-Carbomethoxyorcylaldehyd, CH_3J u. Ag_2O in Aceton, F. 81° (aus PAe.). Gibt mit alkoh. KOH *Isoeverninaldehyd*, F. 196° (aus verd. Methanol). Daraus mit Acetanhydrid + Na-Acetat *O-Acetylisoeverninaldehyd*, $C_{11}H_{12}O_4$, Prismen

aus PAe., F. 85°, wird im Licht tiefgelb, im Dunkeln wieder farblos. — *2,4-Diacetoxy-6-methylbenzaldiacetat*, $C_{16}H_{18}O_8$, aus Orcylaldehyd u. Acetanhydrid in Ggw. von Na-Acetat oder Pyridin. Prismen aus PAe., F. 95—96°. (J. chem. Soc. London **1933**. 493—95. Mai. London School of Hygiene and Tropical Medicine.) OSTERTAG.

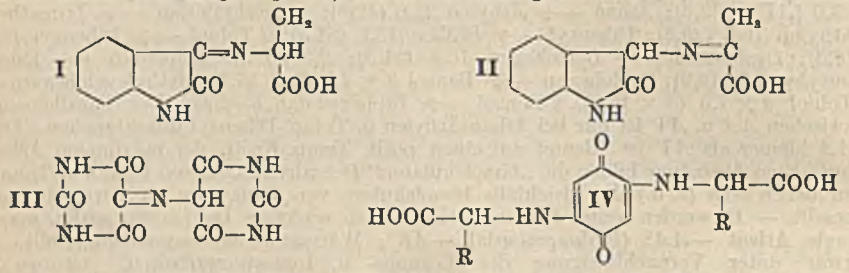
G. Champetier, Théories chimiques. IV. La structure de la cellulose dans ses rapports avec la constitution des sucres. Paris: Hermann et Cie. 1933. Br.: 8 fr.

F. Sherwood Taylor, Organic chemistry. London: Heinemann 1933. (599 S.) 8°. 10 s. 6 d.

E. Biochemie.

Wilhelm Franke, *Zur Energetik von Dehydrierungsreaktionen biologischen Interesses.* Bzgl. der Energetik von Dehydrierungsrkk. gibt die gewöhnlich herangezogene Wärmetönung nur oberflächliche Aufschlüsse. Entscheidende Bedeutung besitzt die freie Reaktionsenergie (maximale Nutzarbeit). Die Best. der letzteren ist nach zwei Methoden möglich, die ausführlich diskutiert werden. 1. Messung des Potentials, das reversibel arbeitende Redoxsysteme einer Edelmetallelektrode erteilen (CLARK u. a.) u. 2. Best. der maximalen Nutzarbeit bei der isothermen Bldg. eines Mol. einer Verb. aus den Elementen bei konstantem Druck (LEWIS; PARKS, HUFFMAN u. a.). — Vf. zeigt an folgenden Beispielen von Dehydrierungsvorgängen, daß im großen u. ganzen die gesamte u. die freie Energie sich gleichsinnig ändern (es bedeutet $-\Delta A^0$ die maximale Arbeit, $-\Delta V$ die Wärmetönung [freie Dehydrierungsenergie, als Differenz freier Bildungsenergien bestimmt, u. Dehydrierungswärme, als Differenz der Bildungs- bzw. Verbrennungswärmen bestimmt]) Dibenzoyläthan ⟶ Dibenzoyläthylen $-\Delta A^0 =$ 23,0 ($\Delta V = 32{,}9$); Äthan ⟶ Äthylen 22,6 (42,8); 2-Methylbutan ⟶ Trimethyläthylen 16,3 (25,8); Dibenzyl ⟶ Stilben 13,9 (21,5); 2 Toluol ⟶ Dibenzyl 10,6 (8,5); Cyclohexan ⟶ Cyclohexen 16,3 (21,3); 2,2,4-Trimethylpentan ⟶ Diisobutylen 7,9 (16,9); Cyclohexan ⟶ Benzol 3 × 7,5 (3 × 16,1), Methylcyclohexan — Toluol 3 × 7,5 (3 × 16,2), 2 Benzol ⟶ Biphenyl 0,8 (—2,4). Der Parallelismus zwischen ΔA u. ΔV ist nur bei Äthan-Äthylen u. Toluol-Dibenzyl durchbrochen. Daß ΔA kleiner als ΔV ist, deutet auf einen posit. Temp.-Koeff. der maximalen Arbeit hin. Eine Ausnahme bilden die „bimolekularen" Dehydrierungen von Benzol u. Toluol, zu denen sich (s. u.) die gleichfalls bimolekulare von Essigsäure zu Bernsteinsäure gesellt. — Es werden weiter für eine Reihe biolog. wichtiger Dehydrierungsrkk. maximale Arbeit $-\Delta A^0$ (Redoxpotential $-\Delta E^0$; Wärmetönung) zusammengestellt, u. zwar unter Vernachlässigung der Lösungs- u. Ionisationsarbeiten. Gruppe I: $O_2 + H_2O \longrightarrow O_3$ 89,0 (1,9; 102,4). — $2\,H_2O \longrightarrow H_2O_2$ 85,0 (1,8; 91,7). — $H_2O \longrightarrow {}^1/_2\,O_2$ 56,6 (1,23; 68,3). — $NO_2' + H_2O \longrightarrow NO_3'$ 38,6 (—; 49,9). Dioxindol ⟶ Isatin 39,5 (0,792; —). — $H_2O_2 \longrightarrow O_2$ 31,5 (0,7; 44,9). — p-Phenylendiamin ⟶ Chinondiimin 35,2 (0,763; —). — p-Aminophenol ⟶ Chinonmonimin 32,8 (0,713; —). — Hydrochinon ⟶ Chinon 32,2 (0,700; 42,8). — Leukomethylenblau ⟶ Methylenblau 24,5 (0,532, —). — Dialursäure ⟶ Alloxan 16,9 (0,367; 21,0). — Gruppe II: Glykokoll $+ 2\,H_2O \xrightarrow{-H_2} CH_2O + NH_4^+ + HCO_3'$ 21,3 (—; 25,7). — Alanin $+ 2\,H_2O \xrightarrow{-H_2} CH_3CHO + NH_4^+ + HCO_3'$ 12,0 (—; 20,6). — Asparaginsäure $+ 2\,H_2O \xrightarrow{-H_2} CH_2 \cdot CO \cdot COOH + NH_4^+ + HCO_3'$ 12,7 (—; 24,6). — Bernsteinsäure ⟶ Fumarsäure 21,9 oder 26,7 (0,450; 31,3). — Stearinsäure ⟶ Ölsäure — (—; 32,8). 2 Essigsäure ⟶ Bernsteinsäure 10,4 (—; 9,0). — Alkohol ⟶ Acetaldehyd 10,7 (—; 19,5). — Isopropylalkohol ⟶ Aceton 11,0 (—; 21,7). —, Milchsäure ⟶ Brenztraubensäure 11,5 (0,250; 20,8). — Saligenin ⟶ Salicylaldehyd — (—; 18,9). — Sorbit ⟶ Glucose 7,0 (—; 15,0). — Xanthin ⟶ Harnsäure — (—; 13,1). — Acetaldehydhydrat ⟶ Essigsäure 6,7 ($\leqq 0$; —3,3). — Salicylaldehydhydrat ⟶ Salicylsäure — (—; —5,0). — Ameisensäure ⟶ CO_2 —9,5 (—; 5,4). — Oxalsäure ⟶ $2\,CO_2$ —22,5 (—; 8,2). — Brenztraubensäure $+ H_2O \xrightarrow{-H_2} CH_3COOH + CO_2$ —15,0 (—; —8,6). — Brenztraubensäure ⟶ $CH_3CHO + CO_2$ —10,0 (—; —0,3). — Bernsteinsäure ⟶ Propionsäure $+ CO_2$ —9,3 (—; 10,5). — Essigsäure ⟶ $CH_4 + CO_2$ —10,7 (—; 4,8). — Es ergibt sich, daß prakt. alle gebräuchlichen Wasserstoffacceptoren der Gruppe I die Dehydrierung der Substrate in Gruppe II leisten können, höchstens mit Ausnahme des Alloxans. Für den Fall, daß Donator u. Acceptor ähnliche (z. B. chinoide) Struktur besitzen, ist die Acceptormethode

jedoch beschränkt. So kann man mit Methylenblau Hydrochinon, p-Phenylendiamin oder p-Aminophenol prakt. nicht dehydrieren. Bemerkenswert ist, daß die erste Stufe der O_2-Hydrierung (zu H_2O_2) energetisch relativ zur zweiten (zu H_2O) nicht sehr ergiebig ist: Die Wrkgg. des „aktivierten" O_2 sind in Wirklichkeit häufig solche des H_2O_2. Auch bei diesen Rkk. ist der Parallelismus zwischen freier u. Gesamtenergie recht weitgehend. Eine bemerkenswerte Ausnahme ist die Dehydrierung von Essigsäure zu Bernsteinsäure, die nur die halbe Energie der Bernsteinsäuredehydrierung erfordert — was natürlich für eine allgemeinere Möglichkeit der Fettsäuresynthese nach dem Schema der Bernsteinsäurebldg. von Wichtigkeit ist. Hervorgehoben wird weiter, daß Methylenblau bei der Dehydrierung der Aminosäuren als H-Acceptor völlig versagt hat. Offenbar ist hier die Möglichkeit verwirklicht, daß ausreichendes thermodynam. Potential eine Rk. zwar bewirken kann, aber nicht muß. Besonders typ. ist hierfür die Tatsache, daß Ozon trotz seines enormen Oxydationspotentials aliphat. Aminosäuren nicht, aromat. nur im Kern angreift (Harries u. Langheld, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **51** [1907]. 373). Möglicherweise muß man der Carbonylgruppe der wirksamen Acceptoren, die ja im Methylenblau fehlt, eine besondere Funktion beilegen. Vf. weist auf die Tatsache (Langenbeck, C. **1932**. I. 1542) hin, daß Aminooxindol ein sehr wirksamer Katalysator der α-Ketosäurespaltung ist, u. vermutet, daß bei der Rk. von Isatin mit Alanin primär Verb. I entsteht, die durch intramol. Dehydrierung in die Langenbecksche Verb. II übergehen würde; letztere würde durch Hydrolyse zu Aldehyd, CO_2 u. Aminooxindol werden. Analoge Rk. der Aminosäuren mit Alloxan würde Uramil liefern, das mit Alloxan in Purpursäure (III) übergehen würde. Aus Chinon u. Aminosäure könnte in ähnlicher Weise nach Fischer u. Schrader (Ber. dtsch. chem. Ges. **43** [1910]. 525) das intensiv farbige Prod. IV sich bilden, dessen



Dehydrierung 1,4-Diaminochinon, Aldehyd u. CO_2 liefern würde. — Der von Wieland aus Wärmetönungen gezogene Schluß, daß die erste Phase des Aminosäureabbaus der energet. am wenigsten ergiebige Prozeß unter den gleichartigen Rkk. der Kohlehydrate, Fette u. Eiweißstoffe ist, ist zumindest physiolog. unhaltbar. Vielmehr erfordert die Ausbildung der Äthylendoppelbindung in der gesätt. Fettsäurekette den größten Energieaufwand. — Es ergibt sich schließlich aus obigen Daten, daß die acceptorfreie Dehydrierung von Aldehydhydraten nicht nur positive Wärmetönung besitzt, sondern sogar unter Abnahme der freien Energie verläuft. So erklärt sich auch die altbekannte Tatsache, daß das Carboxyl kein Acceptor ist. — Aus der Verbrennungswärme des Methylglyoxals (345,7 Cal.; Neuberg u. Hofmann, C. **1932**. II. 3064) ergibt sich die freie Bildungsenergie zu 54 Cal., die des Hydrats zu 110,5 Cal. Man erhält so für die Rkk.:

	$\Delta A^0 =$	$\Delta V =$
Glucose ⟶ 2-Methylglyoxalhydrat	+5,0	+4,9
Methylglyoxalhydrat ⟶ Milchsäure	+15,5	+11,3
2-Methylglyoxalhydrat ⟶ Brenztraubensäure + Glycerin	+8,0	+13
Methylglyoxalhydrat $\xrightarrow{-H_2}$ Brenztraubensäure .	+4,5	−1,7

Bei der Glykolyse ist also die maximale Nutzarbeit der zweiten Rk.-Phase viel größer als die der primären Hexosespaltung, was bzgl. der Wärmetönungen bereits Neuberg u. Hofmann festgestellt haben. — Schließlich werden noch folgende Werte für Veratmung u. Vergärung von Zucker zusammengestellt (vgl. umst. Tabelle).

Bei der Vergärung werden also höchstens 10% der bei der totalen Verbrennung geleisteten Nutzarbeit erhalten; beim anaeroben Abbau liegen die Verhältnisse hinsichtlich der Wärmetönung noch ungünstiger. Im Gegensatz zu den früher behandelten

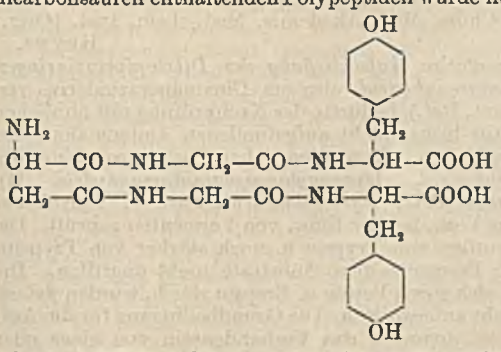
	ΔA^0	ΔV
Veratmung $C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O$ . .	= 685,8	= 674,0
Glykolyse $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2\,CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$ . . .	36,0	24,0
1. Vergärungsform $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2\,CH_3CH_2OH + 2\,CO_2$	55,0	18,0
2. Vergärungsform $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow CH_3CHO + CO_2 +$ Glycerin	22,8	— 2,0
3. Vergärungsform $C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{1/2\,H_2O} 1/2$ A. + 1/2 Eg. + CO_2 + Glycerin	30,8	9,1
4. Vergärungsform $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_4H_9OH + 2\,CO_2 + H_2O$	69,4	33,8
4. Vergärungsform $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_3H_7 \cdot COOH + 2\,CO_2 + 2\,H_2$	65,1	12,4

Rkk. scheint hier die maximale Arbeit durchweg größer als die zugehörige Wärmetönung. Bei der Glykolyse geht das (s. oben) offenbar auf die Besonderheit der zweiten Teilrk. zurück. Bei den übrigen Gärungen dürfte die Energielieferung durch die therm. neutralen Decarboxylierungsrkk. den Hauptgrund bilden. (Biochem. Z. **258**. 280 bis 300. 8/2. 1933. Stockholm, Biochem. Inst. d. Univ.) BERGMANN.

A. T. Cameron and C. R. Gilmour, The biochemistry of medicine. Baltimore: Williams & Wilkins. 1933. (516 S.) 8°. $ 7.25.

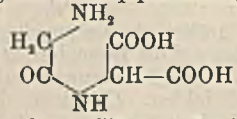
E_1. Enzymchemie.

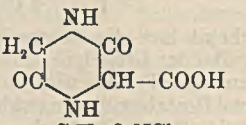
Jujiro Matsui, *Konstitution der Polypeptide und proteolytische Fermente. Asparaginyltyrosin* war bisher als einziges synthet. Polypeptid bekannt, dessen OC-NH-Bindungen nur durch aktiviertes Trypsin aufgespalten werden, während andere proteolyt. Fermente es nicht angreifen. In weiterer Verfolgung der Darst. von Monoaminodicarbonsäuren enthaltenden Polypeptiden wurde nunmehr das Pentapeptid *Asparaginyldiglycyltyrosin* (I) dargestellt u. auf sein Verh. gegen Fermente geprüft, um festzustellen, ob die beobachtete Spaltung von Asparaginyldityrosin einen Hinweis dafür bildet, daß der spezif. Angriffspunkt des aktivierten Trypsins eine OC-NH-Bindung ist, an der Asparaginsäure beteiligt ist. Es zeigte sich, daß das Pentapeptid von Pepsin, Erepsin u. Trypsin nicht hydrolysiert wurde; dagegen trat Aufspaltung ein, wenn das Trypsin mit Enterokinase aktiviert worden war. Es wird gefolgert, daß Trypsinkinase zwar nicht spezif. auf die Peptidbindung zwischen Asparaginsäure u. Tyrosin eingestellt ist, daß aber das Vorhandensein von Asparaginsäure im Polypeptid Grundbedingung für eine spezif. Hydrolysierbarkeit ist. Gleichzeitig ist von Interesse, daß Glycyltyrosin, das von Erepsin spezif. gespalten wird, nach der Bindung seiner freien Aminogruppe mit einer Asparaginsäurecarboxylgruppe nicht mehr von diesem Ferment angegriffen wird, dagegen nunmehr von Trypsinkinase spezif. aufspaltbar ist.



Versuche. *Fumaryldiglycyltyrosin*, $C_{26}H_{28}O_{10}N_4$, wurde über den entsprechenden Äthylester durch Kupplung von Glycyltyrosinäthylester mit Fumarylchlorid in Chlf. unter Zusatz von Carbonatlsg. u. Eiskühlung erhalten. Nadeln aus W., F. 159 bis 160°. — *Asparaginyldiglycyltyrosin*, $C_{26}H_{31}O_{10}N_5$, aus dem vorigen durch Umsetzung mit wss. NH_3 unter Druck bei 100°; erst ölig, nach 3 Tagen Eisschrank Nadeln F. 183°. — Bei Einw. von Pepsin (p_H = 2,02), Erepsin (p_H = 7,73) u. Trypsin (p_H = 8,03) wurde kein Zuwachs an freien COOH-Gruppen nach WILLSTÄTTER-WALDSCHMIDT-LEITZ gefunden. Die Aufspaltung mit Trypsinkinase (p_H = 8,02) betrug nach 4 Stdn. 26,4%, nach 24 Stdn. 49,1%. Sämtliche Fermente waren vorher in üblicher Weise auf Wirksamkeit geprüft. (J. Biochemistry **17**. 163—69. März 1933. Chiba, Med. Akademie, Med.-chem. Inst. [Orig.: deutsch].) HEYNS.

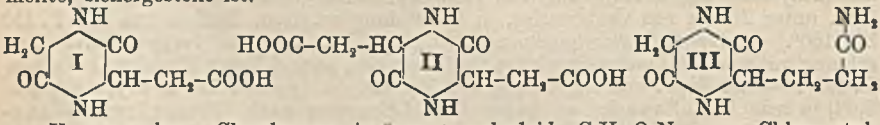
Jujiro Matsui, *Konstitution der Polypeptide und proteolytische Fermente.* In Fortsetzung der Unterss., die Wrkg. von Fermenten solchen Polypeptiden gegenüber festzustellen, an deren Aufbau Monoaminodicarbonsäuren beteiligt sind (vgl. vorst. Ref.), wurde versucht, *Glycylaminomalonsäure* (I) darzustellen. Bei der Aufarbeitung der Aminierung der *Chloracetylaminomalonsäure* mit konz. NH_3 in üblicher Weise konnte das Aminierungsprod. nicht krystallin. erhalten werden. An Hand der Analyse u. der positiven Pikrinsäurecarbonatrk. stellte sich heraus, daß die primär gebildete Glycylaminomalonsäure unter Ringbldg. in die *Dioxopiperazincarbonsäure* (II) übergegangen war. — Bei Einw. von Fermenten auf das Anhydrid zeigte sich, daß Trypsin u. noch mehr Trypsinkinase das Substrat hydrolysierten, während Pepsin u. Erepsin unwirksam waren. Entgegen den bisherigen Erfahrungen u. Annahmen ist damit eine fermentative Aufspaltung des Dioxopiperazinringes festgestellt.

I 

II 

Versuche. *Chloracetylaminomalonsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_5NCl$, aus Aminomalonsäureäthylester u. Chloracetylchlorid durch Kupplung in Ä. unter Zusatz der berechneten Menge 10%ig. Carbonatlsg. Nadeln aus Ä., F. 98°. — *Chloracetylaminomalonsäure*, $C_5H_6O_5NCl$, aus dem vorigen durch Verseifung mit 2,5 Mol n-NaOH bei Zimmertemp.; weiße Blättchen, F. 113°. — *Glycylaminomalonsäureanhydrid* (*Dioxopiperazincarbonsäure*), $C_5H_6O_4N_2$, aus dem vorigen durch 4-tägige Aminierung bei Zimmertemp. nicht krystallin., F. 193°, Pikrinsäurecarbonatrk. positiv. — Bei den Fermentverss. zeigte sich bei Pepsin u. Erepsin kein COOH-Zuwachs, während Glycylaminomalonsäureanhydrid durch Trypsin nach 4 Stdn. zu 10,6%, nach 24 Stdn. zu 16,2% u. nach 48 Stdn. zu 21,2%, ferner durch Trypsinkinase nach 4 Stdn. zu 25,8%, nach 24 Stdn. zu 36,4%, nach 48 Stdn. zu 54,5% aufgespalten worden war. (J. Biochemistry **17**. 253—58. März 1933. Chiba, Med. Akademie, Med.-chem. Inst. [Orig.: deutsch].) Heyns.

Takashi Ishiyama, *Über fermentative Aufschließung des Diketopiperazinringes.* Der Befund, daß *Glycylaminomalonsäureanhydrid*, also ein Dioxopiperazinderiv. von Fermenten hydrolysierbar ist (vgl. vorst. Ref.), bedurfte der Nachprüfung mit ähnlichen Verbb., die an Stelle der in der Natur bisher nicht aufgefundenen Aminomalonsäure andere Monoaminodicarbonsäuren enthielten. Es wurden daher *Glycylasparaginsäureanhydrid* (I), *Glycylglutaminsäureanhydrid*, *Asparagylasparaginsäureanhydrid* (II), *Glycylglutaminanhydrid* (III), *Glycinanhydrid*, *Pyrrolidoncarbonsäure* u. *Pyrrolidoncarbonsäureamid* dargestellt u. auf ihr Verh. bei der Einw. von Fermenten geprüft. Die ersten 3 der genannten Präparate wurden von Trypsin u. noch stärker von Trypsinkinase hydrolysiert, während andere Fermente diese Substrate nicht angriffen. Die sämtlichen anderen Verbb. verhielten sich gegen Pepsin u. Erepsin gleich, wurden jedoch von Trypsin u. Trypsinkinase auch nicht aufgespalten. Die Grundbedingung für die Aufspaltung von Dioxopiperazinringen ist demnach das Vorhandensein von einer oder mehreren freien Carboxylgruppen in einer Seitenkette, wie dies bei den ersten 3 Verbb. der Fall ist, während alle anderen sonst ähnlich gebauten Substrate, wie schon lange bekannt ist, nicht angegriffen werden. Es genügt bereits Amidierung, wie das Verh. von Glycylglutaminanhydrid im Gegensatz zu Glycylglutaminsäureanhydrid zeigt. Eine andere Grundbedingung für die Aufspaltung von Dioxopiperazinverbb. vom Typus Aminosäure-[dioxopiperazinring] haben kürzlich Abderhalden u. Schwab (C. **1933**. I. 3089) aufgefunden, so daß die enzymat. Spaltbarkeit des Dioxopiperazinringes, entgegen der früheren Annahme einer Unangreifbarkeit dieser Körperklasse durch Fermente, sichergestellt ist.



Versuche. *Glycylasparaginsäureesteranhydrid*, $C_8H_{12}O_4N_2$, aus Chloracetylasparaginsäureäthylester durch Aminierung mit alkoh. NH_3 bei 100° Blättchen, F. 211°. — *Glycylasparaginsäureanhydrid* (*Dioxopiperazinmonoessigsäure*), $C_6H_8O_4N_2$, aus dem vorigen durch Verseifung mit 4-n. $Ba(OH)_2$, Krystalle, F. 270°. — *Asparaginylasparagin-*

säureanhydrid (*Dioxopiperazindiessigsäure*), $C_8H_{10}O_6N_2$, aus dem Methylester nach Fischer u. Königs, Ber. dtsch. chem. Ges. **40** [1907]. 2048). — *Glutaminsäureäthylesterhydrochlorid*, $C_9H_{16}O_4NCl$, aus Glutaminsäure u. absol. A. mit HCl, Nadeln, F. 93 bis 95°. — *Chloracetylglutaminsäureäthylester*, $C_{11}H_{18}O_5NCl$, durch Kuppeln des vorigen mit Chloracetylchlorid u. der berechneten Menge NaOH, Nadeln, F. 55°. — *Glycylglutaminanhydrid* (*Dioxopiperazinmonopropionsäureamid*), $C_7H_{11}O_3N_3$, aus dem vorigen durch Aminierung mittels bei 0° gesätt. alkoh. NH_3 bei 37°; sechsseitige Blättchen aus W. Nadeln aus 90%ig. A., F. 248—250° unter Zers. — *Glycylglutaminsäureäthylesteranhydrid*, $C_9H_{14}O_4N_2$, durch Aminierung von Chloracetylglutaminsäureäthylester mit alkoh. NH_3 bei 100°, tafelförmige Krystalle, F. 140°. — *Glycylglutaminsäureanhydrid* (*Dioxopiperazinmonopropionsäure*), $C_7H_{10}O_4N_2$, aus dem vorigen durch Verseifen mit $Ba(OH)_2$-Lsg. tafelförmige Krystalle, F. 225°. — Alle übrigen Präparate wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt. — Bei den Fermentverss. wurde Glycylasparaginsäureanhydrid von Pepsin u. Erepsin nicht abgebaut, dagegen von Trypsin nach 48 Stdn. zu 16,0% u. von Trypsinkinase zu 37,0% gespalten. Asparaginylasparaginsäureanhydrid u. Glycylglutaminsäureanhydrid zeigten ähnliches Verh., u. zwar betrugen die Spaltungen mit Trypsin 17,8 bzw. 25,4%, mit Trypsinkinase 44,8 bzw. 44,4% nach 48 Stdn. Die anderen Substrate, insbesondere die Amide, wurden von keinem Ferment angegriffen. (J. Biochemistry **17**. 285—97. März. 1933. Chiba, Med. Akademie, Med.-chem. Inst. [Orig.: deutsch].) Heyns.

N. Keshava Iyengar, N. Narayana, B. N. Sastry und **M. Sreenivasaya**, *Trennung und Reinigung von Enzymen durch Adsorption an Substraten.* Das bekannte Prinzip, Enzyme an ihre Substrate zu adsorbieren, wurde zur Trennung von *Inulinase* u. *Saccharase* angewendet. *Inulinase* wird von Inulin bei $p_H = 3$ zu etwa 50% adsorbiert, ohne daß Saccharase mitgerissen wird. Eine so vollständige Trennung kann mit primärem Calciumphosphat, das für diesen Zweck empfohlen wird, nicht erzielt werden. Man kann auch die Trennung so ausführen, daß man in der Enzymlsg. 3% Inulin durch Gefrierenlassen ausfällt. Stärke adsorbiert unter diesen Bedingungen weder Inulinase noch Saccharase. — Aus einer Lsg. von *Malzdiastase* wird der größte Teil der verflüssigenden Kraft (gemessen an Viscositätsänderung, Fällung mit A. oder Jodfärbung) an *Amylopektin* adsorbiert, während die verzuckernde Kraft in Lsg. bleibt. (Current Sci. **1**. 238. Febr. 1933. Bangalore, Indian Inst. of Science.) Hesse.

Rudolf Weidenhagen, *Über die Reinigung pflanzlicher Amylasen.* I. Mitt. Die Aktivität der pflanzlichen Amylase wurde in Anlehnung an die Methode von Willstätter, Waldschmidt-Leitz u. Hesse (C. **1923**. III. 77) so bestimmt, daß 25 ccm einer 1%ig. Lsg. von l. Stärke mit 10 ccm $^1/_{10}$-n. KH_2PO_4 u. 1 ccm Enzymlsg. bei 37° im Thermostaten gehalten wurde. Die gebildete Maltose wurde (nach Unterbrechung der Rk. durch Zusatz von 1 ccm n-HCl) durch Titration mit Hypojodit bestimmt. — Zur Reinigung der Enzyme (aus Takadiastase, aus Diastase Merck, aus Malz, aus Gerste, aus Weizen, aus Grünmalz) wurde die Lsg. mit Tannin gefällt u. der Nd. mit Aceton behandelt; dabei geht der größte Teil des Tanninnd. in Lsg., während das Enzym am Restnd. verbleibt; von diesem Nd. kann das Enzym leicht mit dest. W. abgel. werden, wobei ein großer Teil des Nd. ungel. bleibt. Der Reinigungseffekt dieser Methode ist etwa 50—60-fach, bei ungekeimtem Getreide etwa 10-fach; die Methode gestattet die Verarbeitung mehrerer 100 l enzymhaltiger Fl. Der Nd. kann ohne Verlust vor der Acetonbehandlung mit W. gewaschen werden; es ist jedoch zweckmäßiger, den Nd. sofort in Aceton einzurühren. — *Amylokinase* ist gegenüber reineren Präparaten wirkungslos. Bei Amylokinase dürfte es sich kaum um einen spezif. Aktivator der Amylase handeln, sondern um Stoffe, die lediglich gewisse Hemmungserscheinungen in den rohen Enzymauszügen aufheben. (Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **83**. 505—15. Mai 1933. Berlin, Inst. f. Zucker-Ind.) Hesse.

P. T. Boekestein, *Die Adsorption von Amylasen an Stärkekörnern. Pankreasamylase* wird an Reis-, Weizen- u. Kartoffel*stärke* gut adsorbiert, während im Gegensatz zu den Befunden von Chodat u. Philia eine Adsorption von Malzamylase nicht festgestellt werden konnte. — Nach Willstätter gereinigte Pankreasamylase zeigte folgendes Adsorptionsverh.: bei Temperaturerhöhung nimmt die Adsorption stark ab; als Adsorptionsisotherme wird eine Freundlichsche Kurve gefunden. Die Stärkekörner werden während des Vers. vom Enzym nicht angegriffen; es handelt sich eindeutig um eine Oberflächenadsorption. Das p_H ist von deutlichem Einfluß auf die Adsorption. Neben der p_H-Kurve wurde die Adsorptionsisotherme zum Vergleich herangezogen, wobei die Größe der Adsorption u. die Neigung der logarithm. Isothermen

als Maßstab dienten. Bei gleichartigen Adsorbentien verlaufen diese Linien nämlich parallel oder affin. Die Isothermen der unreinen, nicht homogenen Pankreasamylase waren bei einigen Stärkepräparaten u. bei verschiedenem p_H nicht affin. Das nach Sameč mit NaOH behandelte alkal. Stärkemehl zeigte eine größere Adsorption u. Linien mit geringerer Neigung als das natürliche Stärkemehl; die nach Lintner-Sameč mit 1-n. HCl behandelten Stärkemehle adsorbieren weniger Enzym u. besitzen Linien größerer Neigung. Hinsichtlich Neigung der Isothermen u. Größe der Adsorption verhielt sich natürliche Stärke gegenüber unreiner Pankreasamylase bei niedrigem p_H wie ein saures Adsorbens u. bei höherem p_H wie ein alkal. Adsorbens. — Bei Reinigung bis zum homogenen p_H verlor die Pankreasamylase größtenteils ihre sauren Eigg. Die homogene Pankreasamylase lieferte mit den verschiedenen Stärkepräparaten u. bei verschiedenem p_H deutlich affine Adsorptionsisothermen; diesem Enzym gegenüber verhielten sich die Stärkemehle also wie verwandte Adsorbentien. — Die Angaben von Ambard, daß *Glykogen* u. Stärkelsg. die Adsorption von Speichelamylase an Stärkekörner stark verringern, wobei Zusatz von NaCl in gleicher Richtung wirkt, konnte für Pankreasamylase mit einer 0,08%ig. Lsg. dieser Stoffe bestätigt werden. Im Gegensatz zu Ambard ergab sich, daß Maltose, Fructose, Glucose u. Saccharose in 0,004-molarer Lsg. ebenso wie 25% Glycerin einen deutlichen Einfluß auf die Adsorption haben, während Galaktose (0,004-mol.) unwirksam war. Ein Unterschied zwischen α- u. β-Zuckern (im Zusammenhang mit dem α-Charakter der Pankreasamylase) konnte nicht nachgewiesen werden. — Mit Hilfe der Stärkeadsorption wurde eine Pankreasamylase erhalten, die nur noch Spuren von Lipase u. Trypsin enthielt; dabei waren die Eiweißrkk. stark verringert. — Nach Kraut kann nur dann eine Reinigung eines Enzyms mit Adsorbentien erwartet werden, wenn die Adsorptionsisotherme von einer Freundlichschen Kurve abweicht; für die Adsorption von Pankreasamylase an Stärkekörner trifft dies nicht zu. — Im Hinblick auf die Auffassung von Fodor über den mikroheterogenen Charakter der Enzym-Substratlsg., wobei die Adsorption des Substrates an das Enzym u. die Amylolyse nach der Freundlichschen Adsorptionsformel verlaufen sollen, ist es wichtig, daß die homogene Amylase in Ggw. von 25% Glycerin bei 0° Adsorptionsisothermen (an Stärkekörner) liefert, deren Exponent $1/n$ sich 1,00 nähert. Wenn der Exponent bei gel. Substrat 1,00 ist, würde der Enzymabbau nämlich genau nach einer monomolekularen Rk. verlaufen, was nun bei der Amylolyse der Fall ist. Es wird die Möglichkeit erwogen, daß zwischen dieser gleichartigen Adsorption an festem u. an gel. Substrat ein Zusammenhang besteht. (Acta Brevia neerl. Physiolog., Pharmacol. Microbiol. 2. 132—34. 1932. Amsterdam, Univ.) Hesse.

A. Oparin und **S. Manskaja**, *Zur Frage der Hitzeinaktivierung der Amylase.* Beim Erhitzen der Lsgg. von *Malzamylase* im kochenden Wasserbad während 3 u. sogar 6 Min. kann ein gewisser Anteil des Fermentes in akt. Zustand erhalten werden, wenn der Lsg. Rohrzucker zugesetzt wird. Diese Schutzwrkg. ist um so größer, je höher die Konz. an *Saccharose* ist u. ist um so kleiner, je länger das Erhitzen dauert. — Durch Zusatz von Rohrzucker zu Lsgg. von Diastase oder Extrakten aus Malz wird die Hitzekoagulation der in diesen Lsgg. enthaltenen Eiweißstoffe bedeutend verzögert. Wird dabei die Konz. des Zuckers, die Dauer des Erhitzens oder die $[H^+]$ geändert, so geht die Hemmung der Koagulation stets der Hemmung der Fermentinaktivierung parallel. Je größer der Prozentsatz des ausgefällten Eiweißes ist, desto größer ist der Anteil der beim Erhitzen inaktivierten Amylase u. umgekehrt. Dies berechtigt zu der Annahme, daß zwischen den beiden Prozessen ein innerer Zusammenhang besteht. — Eine ähnliche, aber bedeutend schwächere Schutzwrkg. wie die Saccharose übt das *Glycerin* aus. — Durch Zusatz von Pepton läßt sich eine teilweise Regenerierung des durch Kochen in Ggw. hoher Konzz. von Rohrzucker inaktivierten Fermentes erzielen. (Biochem. Z. **260**. 170—79. 13/4. 1933. Moskau, Biochem. A. Bach-Inst. des Volkskommissariats für Gesundheitswesen.) Hesse.

John H. Northrop, *Krystallisiertes Pepsin.* V. *Isolierung von krystallisiertem Pepsin aus Rindermagensaft.* (IV. vgl. C. **1933**. I. 1791.) Krystallisiertes Pepsin wurde aus Rindermagensaft durch Fällen mit $MgSO_4$ u. Fraktionierung des Nd. mit Aceton u. $MgSO_4$ dargestellt. Aus 15 l Magensaft (von geschlachteten Tieren) wurden etwa 100 mg krystallisiertes Pepsin erhalten. Dieses hat dieselbe Krystallform, opt. Aktivität sowie spezif. Wirksamkeit wie das früher aus der Magenschleimhaut von Schweinen isolierte krystallisierte Pepsin. Es unterscheidet sich aber hinsichtlich der Löslichkeit, so daß wahrscheinlich zwei verschiedene, aber nahe verwandte Proteine vorliegen.

(J. gen. Physiol. **16**. 615—23. 20/4. 1933. Princeton, N. J., Rockefeller Inst. for medical Research.) Hesse.

Henry W. Scherp, *Der Diffusionskoeffizient von krystallisiertem Trypsin.* Der Diffusionskoeff. von krystallisiertem *Trypsin* in 0,5-gesätt. Magnesiumsulfat bei 5° beträgt 0,020 ± 0,001 qcm pro Tag, entsprechend einem Molekularradius von $2{,}6 \cdot 10^{-7}$ cm. Da dieser Wert für das Trypsin (proteolyt. Wirksamkeit) der gleiche ist wie für den Protein-N, ergibt sich, daß diese beiden in chem. Bindung u. nicht in Form einer Adsorptionsbindung zusammengehalten werden. (J. gen. Physiol. **16**. 795—800. 20/5. 1933. Rockefeller Inst. f. Med. Res.) Hesse.

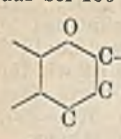
P. Parisi, *Untersuchungen über die Milchkatalase.* Milch u. Colostrum enthalten eine spezif. Katalase mit einer relativen krit. Energie von ca. 13 400—14 600 cal (0—10°). Sie unterscheidet sich scharf von der Katalase des Blutes u. der Milchmikroflora. Die Zers. von H_2O_2 durch sie verläuft in gewissen Grenzen monomolekular (zwischen 0 u. 10°). Bei höherer Temp. (15° u. darüber) erleidet die H_2O_2-Zers. infolge Enzyminaktivierung einen Stillstand, beruhend wahrscheinlich auf Oxydationsvorgängen, wobei Konz. des H_2O_2, Temp., Anfangskonz. des Enzyms u. p_H eine gewisse Rolle spielen. Mathemat. Deduktionen im Original. Die Best. der katalyt. Kraft (Katalaseindex) gegenüber H_2O_2 bietet keine sichere Handhabe zur Feststellung des Konservierungsgrades bzw. der Brauchbarkeit von Rohmilch. Da er jedoch mit der Temp. der Aufbewahrung in gewissen Grenzen steigt, gestattet er Rückschlüsse auf jene während der ersten 24 Stdn. (G. Chim. ind. appl. **15**. 119—23. März 1933. Mailand.) Grimme.

E_2. Pflanzenchemie.

Hans v. Euler und **Harry Hellström**, *Über ein Indolderivat aus zwei chlorophyllmutierenden Gerstensippen.* Vff. haben früher (C. **1932**. II. 2668) in den chlorophyllmutierenden Gerstensippen *Albina 1* u. *3* eine Substanz festgestellt, für die auf Grund ihrer Ultraviolettabsorption eine Verwandtschaft zum Indol bzw. Tryptophan vermutet wurde. Diese Substanz haben Vff. jetzt rein dargestellt. Die Laubblätter von 1500 chlorophyllnormalen Mutanten wurden abgeschnitten, verrieben u. mit 400 ccm A. extrahiert. Zum Extrakt setzte man 400 ccm Ä. u. 350 ccm 3%ig. wss. HCl. Die salzsaure A.-Lsg. wurde abgetrennt u. die äth. Schicht wiederholt mit wenig alkoh. HCl extrahiert. Die gesamten A.-Extrakte wurden dann alkalisiert u. wiederholt ausgeäthert. Zwei solche Ansätze (3000 Pflänzchen entsprechend) wurden auf ein kleines Vol. eingeengt u. mit 3%ig. HCl versetzt. Der HCl-Extrakt wurde neutralisiert u. ausgeäthert. Die getrocknete äth. Lsg. wurde völlig zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde im Hochvakuum bei 90—95° sublimiert, F. 130,5° (korr.). Ausbeute etwa 33 mg = 0,11‰ des Frischgewichts der Blätter. Die Zus. der Substanz entspricht der Formel $C_{11}H_{14}N_2$. Vff. vermuten, daß ihre Substanz ein Indolderiv. der Struktur $C_8H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ ist, z. T. auch deshalb, weil die Verb. ähnliche, wenn auch schwächere, physiol. Wrkgg. zeigt wie Eserin. — In der Gerstensorte „Guldkorn", von der die Mutanten Albina 1 herstammen (Nilsson-Ehle, Z. Abstammungslehre **9** [1913]. 289), ist die Substanz der Vff. nicht enthalten, desgleichen nicht in anderen chlorophylldefekten Sippen, wie *Xantha* u. *Virescens*, in panachierten Blättern von *Pelargonium* u. in nicht mutierenden grünen Pflanzen. Es liegt nahe, das Auftreten der Indolbase in Zusammenhang zu bringen mit der Feststellung der Vff., daß chlorophylldefekte Albinamutanten durchweg weniger Tryptophan enthalten als die grünen (C. **1933**. I. 1142), ferner mit der Beziehung zwischen Chlorophylldefekt u. verminderter Katalasekonz. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **217**. 23—27. 15/5. 1933. Stockholm, Univ., Biochem. Inst.) Willstaedt.

E. C. Sherrard und **E. F. Kurth**, *Die krystallinen Farbstoffe im Rotholzextrakt.* (Vgl. C. **1933**. I. 3821.) Das strohgelbe Kernholz von frisch geschnittenem grünem Rotholz (sequoia sempervirens) nimmt an der Luft bald eine rote bis braune schmutzige Farbe an. Vff. haben aus Rotholz zwei Farbstoffe isoliert: *Isosequein* u. *Sequoyin*; letzteres kann durch Hydrolyse in *Sequein* u. *Sequeinol* gespalten werden. Sequoyin $C_{36}H_{38}O_{10}$ krystallisiert in weißen oder rötlichen Krystallflocken, F. 214°, Isosequein, das nur schwer dargestellt werden kann, in roten Nadelbüscheln, F. 188°. Ersteres wird am besten durch Auslaugen mit dest. W. bei gewöhnlicher Temp. gewonnen. Konz. H_2SO_4 löst es tiefrot. Ätzkalischmelze liefert ein dunkelbraunes, stark phenol. riechendes Öl, Schmelzen mit Glycerin bei 200—210° zwei Verbb. vom F. 185 bzw. 216°. 5%ig. H_2SO_4 spaltet in *Sequein* u. *Sequeinol*, die durch fraktionierte Krystallisation von-

einander getrennt werden können. Sequein ist in A. leichter l., Nadeln vom F. 190°. Sequeinol bildet Nadeln vom F. 242° (Zers.). Sequein krystallisiert mit Krystallwasser, das bei 100—105° abgegeben wird; nach dem Trocknen wird es oberflächlich braun u. bekommt einen bitteren Geschmack. Mit Säuren ist es gelb, mit Alkalien rot. Es hat Phenolcharakter, wird mit $FeCl_3$ in A. vorübergehend grün u. entfärbt Bromlsg. Sequein reagiert weder mit Fehling'scher Lsg. noch mit Phenylhydrazin; es färbt mit K-Bichromat gebeizte Wolle braunrot. *Sequeinhexaacetat*, $C_{32}H_{32}O_{12}$, mit Acetanhydrid u. Py oder H_2SO_4 dargestellt, bildet Krystalle vom F. 124° oder häufiger 114° (Isomere?). Sequein ähnelt in seinem Verh. am meisten den Dihydropyranderivv. Brasilin u. Hämatoxylin. — *Sequeinol* löst sich in Alkalien farblos; es ist ein Phenol, da es mit CO_2 wieder ausgefällt wird. $FeCl_3$ in A. gibt eine smaragdgrüne Farbrk. 20 Min. langes Erhitzen mit KOH auf 220° bewirkt keine Veränderung. *Sequeinoltetraacetal* $C_{24}H_{26}O_8$, aus A. Nadeln, F. 176—177°. Bzgl. der Struktur der behandelten Verbb. kann bisher nur ausgesagt werden, daß Sequein die obenst. Gruppierung enthalten dürfte. — Isosequein gibt mit Alkalien eine violette, bald dunkel werdende Färbung; in Säuren ist es gelb. $FeCl_3$ gibt eine tiefgrüne Farbrk.; Isosequein dürfte ein dem Sequein ähnlich gebautes Phenol sein. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 1728—32. April 1933. Madison, Wisconsin, Forest Prod. Lab., U. S. Dep. of Agriculture.) Bergmann.



H. Dieterle, H. Leonhardt und **K. Dorner**, *Über die Sterine der Rinde von Lophopetalum toxicum.* I. Mitt. Lophopetalum-Rinde mit A. oder Ä. extrahiert, lieferte einen braunen Krystallbrei, der mit Chlf. extrahiert wurde. Der Rückstand der Chlf.-Lsg. aus wss. Aceton, dann aus Essigester umkrystallisiert, gab zu Drusen vereinigte Nadeln, F. 241—242° unter vorherigem Sintern. A.-Extraktion lieferte ca. 11,2%, Ä.-Extraktion ca. 5% Phytosterine (berechnet auf trockene Droge). Direkt erhält man die Sterine durch Vakuumsublimation der Rinde, wobei die sekundäre Rinde den Hauptanteil, die primäre nur sehr wenig Sublimat liefert, was mit der Verteilung der Sekretbehälter übereinstimmt. In dem durch Extraktion erhaltenen Steringemisch konnten Vff. durch Acetylierung bzw. Benzoylierung u. Verseifung *Lupeol* u. *Betulin* (*Betulindipropionat*, $C_{36}H_{56}O_4$, Krystalle, F. 164—165°) identifizieren. Ein drittes *Sterin* erhielten Vff. dadurch, daß sie den Rückstand der Chlf.-Lsg. nicht wie oben in wss., sondern in trockenem Aceton lösten, mit W. größtenteils fällten u. aus Essigester umkrystallisierten, wobei die 1. Fraktion nach weiterem Umkrystallisieren aus Essigester feine Nadeln lieferte, F. 279—281°, ll. in Aceton, Chlf. u. Ä., schwerer in A. u. Essigester, unl. in W. Das Prod. gibt die Phytosterinrkk. nach Liebermann-Burchard u. Salkowski. Nach Analyse u. Mol.-Gew.-Best. in Campher geben Vff. unter Vorbehalt die Formel $C_{29}H_{48}O_3$. Nach ihrem Extraktionsverf. erhielten Vff. aus 100 g Droge 1,7—2,0 g Lupeol, 0,7—0,8 g Betulin u. 0,3 g vom neuen Sterin. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **271**. 264—68. April 1933. Frankfurt a. M., Univ.) Corte.

Hans Molisch, Pflanzenchemie und Pflanzenverwandtschaft. Jena: Fischer 1933. (VIII, 118 S.) gr. 8°. M. 5.—; Lw. M. 6.—.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Hans Jenny und **E. W. Cowan**, *Die Ausnutzung der adsorbierten Ionen durch die Pflanzen.* Wachstumsverss. mit Sojabohnen in einer Lsg., welche Ca nur in Form von suspendiertem Ca-Ton enthielt (1500 Milliäquivalente Ca). Die Pflanze vermochte 1,020 Milliäquivalente Ca zu assimilieren, wobei der p_H-Wert der Lsg. von 6,30 auf 4,32 zurückging. Durch Titration wurde festgestellt, daß im Ton nach Beendigung des Vers. 0,948 Milliäquivalente H mehr vorhanden waren, welche von der Pflanze ausgeschieden sein müssen, um Ca-Ionen frei zu machen. (Science, New York **77**. 394—96. 21/4. 1933.) W. Schultze.

N. von Gescher, *Der Bedarf der Pflanze an Bodennährstoffen und der Verlauf der Nährstoffabsorption.* Es wird der Nährstoffbedarf von Winter- u. Sommergetreide, Hackfrüchten u. Leguminosen während der verschiedenen Wachstumsperioden besprochen u. auf die Bedeutung einer rechtzeitigen u. sachgemäßen Düngung hingewiesen. Als Herbstdüngung zu Windergetreide hält Vf. geringe N-Gaben ohne K_2O- u. P_2O_5-Düngung für ausreichend. (Monthly Bull. agric. Sci. Pract. **24**. Transact. 54—60. Febr. 1933.) W. Schultze.

R. Fosse, P. de Graeve und **P.-E. Thomas**, *Rolle der Allantoinsäure bei den höheren Pflanzen.* (Vgl. C. **1933**. I. 3728.) Die Bldg. der *Allantoinsäure* in den Samen wird durch folgendes Schema wiedergegeben:

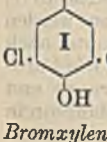
$$\text{Harnsäure} \xrightarrow{\text{Uricase}} \text{Allantoin} \xrightarrow{\text{Allantoinase}} \text{Allantoinsäure}.$$

Viele Samen enthalten alle diese Ureide u. Fermente zugleich (Tabelle im Original). Die Harnsäure stammt wie bei den Tieren aus den Nucleinen. Die physiol. Rolle der Allantoinsäure als ureogener Substanz beruht darauf, daß sie hydrolyt. äußerst leicht, u. zwar ohne Mitwrkg. einer Diastase, in Harnstoff u. Glyoxylsäure gespalten wird. Die Rk. vollzieht sich in sehr schwach saurem Medium. Die letzte Stufe des N-Stoffwechsels bildet dann die Spaltung des Harnstoffs in CO_2 u. NH_3 durch die bei den Pflanzen stark verbreitete Urease. Wie Asparagin oder Glutamin bei den höheren Pflanzen u. wie der Harnstoff bei den Pilzen, so kann sich auch die Allantoinsäure in der jungen Pflanze beträchtlich anhäufen (Näheres u. Diagramm im Original). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 1264—67. 1/5. 1933.) LINDENBAUM.

J. R. Sanborn, *Die Bildung von pergamentartigen Membranen aus Kulturen von Schleim bildenden Mikroorganismen.* (Ind. Engng. Chem. **25**. 288. März 1933. Glens Falls, N. Y., International Paper Company. — C. **1933**. I. 3728.) ERBE.

Georg Lockemann und **Theodor Kunzmann**, *Keimtötende Wirkung und chemische Konstitution der isomeren Xylenole und ihrer Monohalogenderivate.* Gelegentlich einer Unters. über die keimtötende Wrkg. einiger Chlorxylenole wurden diese Verss. auf sämtliche Xylenole u. ihre Monohalogenderivv. ausgedehnt. Die Monohalogenverbb. mußten teilweise neu dargestellt werden. Die sechs Xylenole unterscheiden sich in ihrer Wrkg. gegenüber Bac. coli, Staphylococcus pyogenes aureus u. Bac. typhi nur sehr unwesentlich, immerhin wirkt Xylenol-1:4:2 am stärksten. Um so stärker tritt der Einfluß der Stellungsisomerie bei den Halogenderivv. hervor. Gegen Bac. coli waren von den Chlorderivv. die der Xylenole 1:3:2 u. 1:4:2, von den Br- u. J-Derivv. die von 1:3:4 am wirksamsten, während die Br- u. J-Derivv. von 1:3:2 die geringste Wrkg. hatten. Der steigende Einfluß, den der Eintritt von Halogen auf die keimtötende Wrkg. ausübt, ist also je nach der Art des Halogens u. der Stellung der Substituenten im Xylenol verschieden. Die Stellungen 1:3:2 u. 1:4:2, die sich beim Eintritt von Cl am günstigsten erwiesen, werden durch Br u. J ungünstig beeinflußt, während die durch Br u. J günstig beeinflußte Stellung 1:3:4 sich für Cl ungünstig erweist. Unabhängig davon macht sich noch die verschiedene Empfindlichkeit der einzelnen Bakterien bemerkbar. Die Derivv. von 1:3:2 u. 1:4:2 zeigen gegen Bac. coli (bei geringer Überlegenheit von 1:3:2) keine wesentlichen Unterschiede, gegen Bac. typhi u. St. pyog. aureus sind die Derivv. von 1:4:2 bedeutend überlegen; eine Ausnahme bildet das Bromderiv. von 1:4:2, das gegen Bac. typhi nicht viel stärker wirkt als das entsprechende von 1:3:2. Einzelheiten der Desinfektionsverss. vgl. Original.

Chemischer Teil. Die Stellungsbezeichnung der Xylenolderivv. erfolgt durch Zahlen, von denen die 1. u. 2. die beiden CH_3-Gruppen, die 3. die OH-Gruppe, die 4. das Halogen angeben; z. B. heißt die Verb. I „Chlorxylenol 1:3:4:5". — *Xylenole*: *1:2:3*, F. 75°. *1:2:4*, F. 63°. *1:3:2*, F. 49°. *1:3:4*, F. 26°. *1:3:5*, F. 64°. *1:4:2*, F. 74°. — *Chlorxylenole* C_8H_9OCl, aus den Xylenolen u. SO_2Cl_2 in Eg. *1:2:3:6*, Nadeln aus A., F. 98°. *1:2:4:5*, Nadeln, F. 87°. *1:3:2:5*, hellbraune Nadeln, F. 72°. *1:4:2:5*, rötlichbraune Nadeln, F. 96°. Ferner wurden untersucht *1:3:4:5*, F. 76°, u. *1:3:5:2*, F. 78°. — *Bromxylenole* C_8H_9OBr, durch Bromierung in Eg. *1:2:3:6*, Nadeln aus A., F. 92° *1:2:4:5*, hellbraune Nadeln, F. 84°. *1:3:5:2*, hellbraune Nadeln, F. 82°. Ferner wurden untersucht *1:3:2:5*, F. 79,5°; *1:3:4:5*, F. 5°, u. *1:4:2:5*, F. 87°. — Die *Jodxylenole* C_8H_9OJ wurden sämtlich aus den Xylenolen durch Nitrierung in Eg.-Lsg., Red. mit Zn-Staub u. sd. Eg. u. Diazotieren in Ggw. von J, KJ u. Cu-Spänen hergestellt. *1:2:3:6*, Nadeln aus A., F. 84°. *1:2:4:5*, hellbraune Nadeln, F. 71°. *1:3:2:5*, hellbraune Nadeln, F. 68°. *1:3:4:5*, gelbliche Fl., Kp. 108°. *1:3:5:2*, hellbraune Nadeln, F. 74°. *1:4:2:5*, Nadeln, F. 79°. (Angew. Chem. **46**. 296—301. 27/5. 1933. Berlin, Inst. ROBERT KOCH.) OSTERTAG.



E_4. Tierchemie.

Andrée Drilhon, *Phosphor und Schälung bei den Crustaceen.* (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 725—26. 6/3. 1933.) OPPENHEIMER.

M. A. Bredig, *Zur Apatitstruktur der anorganischen Knochen- und Zahnsubstanz.* In Bestätigung der chem.-analyt. Unters. von Klement u. Trömel (C. **1933**. I. 1462) ließ sich unbehandelte Knochen u. -Zahnsubstanz auch röntgenograph. als Hydroxylapatit kennzeichnen. Das Debye-Scherrer-Diagramm von mineral. CO_2-haltigem Apatit (Staffelit) zeigte sich deutlich verschieden von demjenigen des HO-, Cl- u. F-Apatits u. vom Diagramm der Zahn- u. Knochensubstanz, jedoch ident. mit demjenigen eines synthet. Carbonatapatits. Nach Erhitzen auf 1000° u. Verlust des CO_2 erwies sich das Diagramm des Staffelits ident. mit dem eines Fluoroxyapatits. Die Darst. des synthet. Carbonatapatits erfolgte durch Kochen von $Ca(OH)_2$ mit wss. Lsgg. von Na_3PO_4 u. $NaHCO_3$, Glühen des Rk.-Prod. bei 700° im CO_2-Strom u. Entfernung des $CaCO_3$ mit 5%ig. Citronensäure. Erhitzen von Hydroxylapatit im CO_2-Strom bei Ggw. von $CaCO_3$ führt nicht zur Bldg. von Carbonatapatit. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **216**. 239—43. 3/5. 1933. Berlin-Charlottenburg, Bayer. Stickstoffwerke.) Guggenheim.

Adolf Schmitz und **Albert Fischer**, *Über die chemische Natur des Heparins.* II. *Die Reindarstellung des Heparins.* (I. vgl. C. **1932**. II. 3127.) Die im Rohheparin „Kahlbaum" mit 8,6% P enthaltenen anorgan. Phosphate lassen sich durch Fällen mit Magnesiamixtur entfernen. Das neutralisierte Filtrat wird mit $^2/_3$ Vol. Aceton versetzt, von einer geringen Abscheidung abzentrifugiert, weitere Mengen Aceton hinzugefügt, bis dessen Vol. das 1,2-fache des Filtrates beträgt, der Nd. mit 60%ig. Aceton, A. u. Ä. gewaschen, in W. gel., mit n. HCl angesäuert, von der unwirksamen Abscheidung abzentrifugiert, das Filtrat neutralisiert, mit dem 1,2-fachen Vol. Aceton ausgefällt, aus wss.-saurer Lsg. mit SiO_2 (Osmosil) von weiteren Verunreinigungen befreit, neutralisiert u. mit Aceton gefällt. Der Gerinnungswert dieses Nd., der noch 2,16% P u. 5,41% N wahrscheinlich in Form eines Nucleotids enthält, betrug das 16-fache des Ausgangsmaterials, während sich die Substanzmenge nur auf $^1/_{15}$ verringert hatte, ein Umstand, der darauf deutet, daß mit den Verunreinigungen auch heparinhemmende Substanzen entfernt wurden. Zur Entfernung der P- u. N-haltigen Beimengungen wird in 1%ig. Essigsäure gel., mit überschüssiger Bleiacetatlsg. versetzt, von der Ausscheidung, welche die P-haltige Substanz mit geringem Gerinnungswert enthält, abzentrifugiert, zum Filtrat 1 Vol. A. gefügt, das abgeschiedene Pb-Salz mehrmals aus essigsaurer Lsg. mit A. umgefällt, mit H_2S zerlegt u. in das Na-Salz, die freie Säure u. das Brucinsalz übergeführt. Die *freie Säure* $C_{18}H_{32}O_{17} \cdot 6\,H_2O$ scheidet sich aus der mit HCl angesäuerten wss. Lsg. des Na-Salzes mit A. ab. Feines weißes Pulver, kein F., Zers. bei 250°, unl. in organ. Lösungsmm. Ba-Salz, amorph, Brucinsalz, $C_{18}H_{32}O_{17} \cdot (C_{23}H_{26}O_4N_2) \cdot 4\,H_2O$, Nädelchen aus wss. A., F. 255°. Der Gerinnungswert des P-freien reinen Heparins betrug etwa das 32-fache des Rohheparins „Kahlbaum". (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **216**. 264—73. 3/5. 1933. Kopenhagen, Biol. Inst. d. Carlsberg-Stiftung.) Guggenheim.

Adolf Schmitz und **Albert Fischer**, *Über die chemische Natur des Heparins.* III. *Einige Untersuchungen zur Konstitution des Heparins.* (II. vgl. vorst. Ref.) Heparin $C_{18}H_{32}O_{17} \cdot 6\,H_2O$ ist eine einbas. Säure mit der Dissoziationskonstante $k = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$. Es gibt mit α-Naphthol eine positive Molisch-Rk., reduzierende Gruppen werden nach HCl-Hydrolyse frei. Der Red.-Wert nach Hagedorn-Jensen stimmte nach vollständiger Hydrolyse annähernd auf 2 Moll. Glucose für 1 Mol. Heparin. Die Carboxylgruppe des Heparins gehört zu einem Uronsäurerest, dessen Aldehydgruppe erst bei der Hydrolyse frei wird. Nach der Hydrolyse ist die Farbrk. mit Naphthoresorcin u. mit Orcin positiv. Methoxyl ist nicht vorhanden. Aus dem Hydrolyseprod. konnte keine Phenylhydrazinglucuronsäure (Neuberg u. Neimann, C. **1905**. I. 1084), sondern nur ein uneinheitliches Prod. vom F. 300—310° erhalten werden. Das Ba-Salz besitzt einen auffallend hohen Ba-Geh., auf 1 Äquivalent Na 4 Äquivalente Ba, der wahrscheinlich auf molekularer Bindung von $Ba(OH)_2$ beruht. $[\alpha]_D^{70}$ in salzsaurer Lsg. $= +41{,}6°$. Bei der Salzsäurehydrolyse erfolgt zunächst Anstieg $[\alpha]_D^{70} = +73{,}6°$, dann Absinken u. Übergang in Linksdrehung. Die hydrolyt. Spaltung ist keine Rk. erster Ordnung. Der Verlauf der Rk. deutet auf eine Spaltung in größere Spaltstücke. Bei der Einw. von HCl verschwindet die gerinnungshemmende Wrkg. des Heparins rasch u. bevor freie Aldehydgruppen auftreten. Im reinen Heparin steigt der Gerinnungswert bedeutend rascher an als der Trübungswert infolge der Nucleinsäuren, die bei der Blutgerinnung heparinhemmend, bei der Proteinfällung aber heparinfördernd wirken. Das reine Heparin zeigt eine schwache Lichtabsorption bei mμ 240—210, während die nuclein-

säurehaltigen Fraktionen die Absorption der Puringruppe aufweisen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **216**. 274—80. 3/5. 1933.) Guggenheim.

L. Broude, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln.* 33. Mitt. *Über die Extraktivstoffe der Krebsmuskulatur (Astacus fluviatilis L.).* (32. vgl. C. **1933**. I. 444.) Der gesamte Extraktiv-N der Krebsmuskeln (0,51%) liegt höher als beim Schweinefleisch (0,411%). Die Ag-Ba-Fraktion des $HgSO_4$-Nd. enthält dagegen nur halb soviel N wie die entsprechende Fraktion des Schweinefleisches; erheblich mehr N fand sich in dem Ag-Ba-Nd. des $HgSO_4$-Filtrates. Carnosin u. Kreatin konnten nicht isoliert werden, dagegen *d,l-Arginin* u. *Milchsäure*. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **217**. 56—62. 15/5. 1933. Moskau, Med.-chem. Lab. d. 1. Med. Staatsinst.) Guggenheim.

Wl. Gulewitsch, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln.* 34. Mitt. *Über das Oxalylmethylguanidin (Kreaton) als ein Bestandteil des Muskelgewebes.* (33. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Nach Abtrennung des Carnosins aus dem Extrakt von 29 kg Ochsenfleisch mit $HgSO_4$ ließen sich aus dem vom Hg befreiten Filtrat durch fraktionierte Fällung mit $HgCl_2$ 9,75 g *α-Oxalylmethylguanidin*, $HO_2C \cdot CO \cdot NCH_3C(:NH)NH_2$ isolieren. Die Substanz erwies sich ident. mit der von Baumann u. Ingvaldsen (C. **1919**. I. 351) aus Kreatin erhaltenen *α-Methylguanidoglyoxylsäure*, schmolz jedoch bei 182,5° statt bei 203° u. enthielt nur 1 Mol. u. nicht 2 Moll. H_2O. Diese Unterschiede werden durch eine geringe hydrolyt. Zers. erklärt. Die Verb. wird wegen der genet. Beziehung zu Kreatin als Kreaton bezeichnet. Da Kreatin, das der gleichen Behandlung unterworfen wurde, wie der zur Isolierung des Kreatons verwendete Muskelextrakt, unverändert blieb, wird angenommen, daß das Kreaton als solches im Muskelextrakt enthalten war. Bei der hydrolyt. Spaltung von Kreaton entsteht Oxalsäure, NH_3 u. CH_3NH_2. Diese Bldg. von Oxalsäure bietet eine Erklärung für das Auftreten von Oxalsäure im Muskelextrakt (Steudel, C. **1932**. II. 2842). Es wird für möglich erachtet, daß der Übergang von Kreatin in Kreaton u. dessen Rückverwandlung in Kreatin bei den biolog. Oxydoreduktionsvorgängen eine Rolle spielt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **217**. 63—67. 15/5. 1933. Moskau, Med.-chem. Lab. d. 1. Med. Staatsinst.) Guggenheim.

D. Trubizin, *Über die stickstoffhaltigen Extraktivstoffe der Rinderhoden.* Aus dem eiweißfreien Extrakt von 15 kg Rinderhoden ließen sich folgende mit $HgSO_4$ fällbare Substanzen isolieren: *Guanin, Xanthin, Adenin, Hypoxanthin* u. *Carnosin*. Aus dem Filtrat des $HgSO_4$-Nd. konnten keine charakterist. Substanzen abgetrennt werden. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **217**. 33—37. 15/5. 1933. Moskau, Med.-chem. Lab. d. 1. Med. Staatsinst.) Guggenheim.

J. F. D. Shrewsbury, *Über die chemische Zusammensetzung der Amnionflüssigkeit.* An Hand von 9 operativ erhaltenen Uteri im 3.—6. Monat der Graviditat wird in der Amnionfl. *Zucker, Harnstoff, Rest-N, Harnsäurekreatinin, Cl, Cholesterin, Ca, P, Gesamteiweiß, Globulin* bestimmt. (Lancet **224**. 415—16. 25/2. 1933. Birmingham, Queens Hop. Biochem. Labor.) Oppenheimer.

E_6. Tierphysiologie.

Hans Schwarz, *Darstellung von Hormonen.* Wesen der *Hormone*, patentierte Verff. zur Gewinnung u. einige Verwendungsarten. (Seifensieder-Ztg. **60**. 141. März 1933.) Ellmer.

Th. Ruemele, *Therapie der Entfettung, ein kosmetisches Problem.* Besprechung der Möglichkeit der Entfettung durch Hormonpräparate. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. **19**. 123—25. 25/4. 1933.) Ellmer.

Siegfried L. Malowan, *Über die Bedeutung der Hauthormone in der Kosmetik.* Krit. Betrachtung über physiolog. Wirksamkeit. (Seifensieder-Ztg. **60**. 141—43. März 1933.) Ellmer.

H. Labbé und **M. Rubinstein**, *Adrenalinwirkung auf die Stickstoffausscheidungen.* Die tägliche Menge N im Urin des Hundes nimmt nach Adrenalin (0,02 mg/kg maximal) bis zum 3. Tag nach Injektion ab. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **195**. 1429—30. 27/12. 1932.) Oppenheimer.

J. M. Robson, *Adrenalin und der Östruscyclus bei der Maus.* Die Injektion von Adrenalin (zweimal am Tag 0,05 ccm 1%ig. Lsg.) führt zu einem Aussetzen des Östrus beim erwachsenen Weibchen. Dieses Aussetzen kann bei fortgeführten Injektionen wochenlang andauern. Beim infantilen Tier wird das Auftreten der ersten Brunst verzögert. Der Angriff des vom Ovar produzierten Sexualhormons wird durch das Adrenalin nicht beeinflußt, ebensowenig die Gesamtentw. des Tieres. Wird dagegen

Adrenalin zusammen mit gonadotropem Hormon injiziert, so wird die Wrkg. des gonadotropen Hormons auf das Ovar gehemmt. Auch aus der histolog. Unters. des Ovars scheint sich zu ergeben, daß das Adrenalin die Follikelreifung hemmt. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh **52**. 434—44. 1932. Edinburgh, Univ., Macaulay Lab., Inst. of Animal Genetics.) Wadehn.

Keizo Yoshio, *Über den Einfluß der Ernährung auf die Wirkung des Adrenalins.* Die Hyperglykämie ist bei kohlehydratarm ernährten Hunden nach Adrenalin stärker als bei kohlehydratreich gefütterten Tieren, die infolge dieserErnährung über reichliche Glykogendepots verfügen. Zwischen dem Ausmaß der Hyperglykämie nach Adrenalin u. dem Glykogenbestand des Organismus besteht also kein direkter Parallelismus. Die Wirkungsweise des Adrenalins wird daher durch die Ernährungsart deutlich beeinflußt; das geschieht vielleicht durch eine Art Umstimmung der Organe. (J. Biochemistry **17**. 11—27. Jan. 1933. Nagasaki, Med. Univ. Klin.) Wadehn.

B. M. Jakobson und **H. Reinwein**, *Untersuchungen über die Wirkung des Insulins und Adrenalins auf die Stickstoff- und Schwefelausscheidung.* Beim Hunde kommt es einige Stdn. nach Insulininjektion (2,5 Einheiten pro kg) zu einer erhöhten N-Ausscheidung im Harn. Diese Steigerung des Harnstoffes ist aber nicht als Folge eines Eiweißzerfalles zu denken. Sie bleibt aus, wenn dem Vers. eine Wasserdiurese vorherging. Ebenso ist auch die Schwefelausscheidung nach Insulin nicht erhöht. Es handelt sich also lediglich um eine Ausschwemmung. — Nach Adrenalin kommt es bei nicht zu lange hungernden Tieren ebenfalls zu einer gesteigerten N-Ausscheidung. Nach längerem Hunger ist die Adrenalinwrkg. aber stark abgeschwächt. Nach Adrenalin ist aber auch die S-Ausscheidung erhöht, u. zwar auch dann, wenn der Blutzucker durch passende Insulininjektion niedrig gehalten wird. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **170**. 84—93. 17/3. 1933. Würzburg, Univ., Med. u. Nervenklin.) Wadehn.

M. Staemmler, *Die Funktion des Nebennierenmarkes und ihr histologischer Ausdruck.* Es sollte untersucht werden, ob im morpholog. Bild Zustände erhöhter Adrenalinausscheidung von solchen herabgesetzter Adrenalinausscheidung zu unterscheiden sind. Es wird das morpholog. Bild der Nebenniere z. B. nach einseitiger Ausschaltung einer Nebenniere, bei Überwärmung, Blutentziehung, bei Morphium-, CO- u. P-Vergiftung genau untersucht. Zur Beurteilung der Funktion des Nebennierenmarkes darf man sich nicht auf Abschätzung der chromaffinen Substanz beschränken; ein besonders wichtiges Merkmal für gesteigerte Zelltätigkeit (Mehrsekretion) ist der erhöhte Vakuolengeh. (Beitr. pathol. Anat. allg. Pathol. **91**. 30—57. 19/4. 1933. Chemnitz, Patholog.-hygien. Inst. d. Stadt.) Wadehn.

U. S. von Euler, *Spektrophotometrische Adrenalinbestimmung in Nebennierenextrakten.* Die neue Adrenalinbest. beruht auf der Farbrk. des Adrenalins mit Jod, die Vulpian beschrieb. — Die zu prüfende, eben lackmussaure Lsg. wird mit 0,5 ccm 0,3-n. HCl, 0,5 ccm 0,1-n. J-Lsg. u. 0,6 ccm 10%ig. Na-Acetatlsg. versetzt. Die maximale Farbstärke wird bereits in 5 Min. erreicht. Nach dieser Zeit wird das überschüssige J mit Thiosulfatlsg. entfernt. Die auftretende Färbung ist so intensiv, daß Adrenalin in einer Konz. von 1: 2 Millionen bei 10 cm Schichtdicke gut nachweisbar ist. Es wird auf 15 ccm aufgefüllt u. im Pulfrich-Stufenphotometer die Blindprobe, die alle in die Hauptprobe eingehenden Lsgg. außer J enthält, auf Farbgleichheit eingestellt. Es wird die Absorption in der grünen Spektralfarbe S 50 ($\lambda = 500$ mμ) gemessen. — Die mit der beschriebenen Methode erhaltenen Werte stimmen mit den mit der Blutdruckmethode gemessenen gut überein. Die in Nebennierenextrakten häufig vorkommende Hexuronsäure stört die Best. nicht. (Biochem. Z. **260**. 18—25. 13/4. 1933. Stockholm, Karol. Inst. Pharmakol. Abt.) Wadehn.

Carl Müller, *Zum Nachweis von Schilddrüsenhormon im Blute menstruierender und schwangerer Frauen.* Im Blut menstruierender Frauen u. im Schwangerenblut konnte Schilddrüsenhormon (Froschlarventest) nicht nachgewiesen werden. (Arch. Gynäkol. **153**. 244—51. 21/4. 1933. Berlin, Charité, Univ.-Frauenklin.) Wadehn.

Friedrich Hoffmann, *Über die Darstellung und den Nachweis des Nebenschilddrüsenhormons im Schwangerenblut.* (Vgl. C. **1932**. I. 963.) Nach den von Collip u. Tweedy angegebenen Methoden wird aus Plasma von Schwangeren ein Präparat gewonnen, das beim Hunde den Blutkalk steigert. Diese Blutkalksteigerung verläuft so wie bei Injektion von Nebenschilddrüsenhormon. Das aus Schwangerenplasma gewonnene Präparat (20—30 mg aus 100 g Plasma) zeigt alle die von Collip angegebenen chem.-physikal. Eigg. des Nebenschilddrüsenhormons, wie Unlöslichkeit in Ä., Aceton,

gute Löslichkeit in verd. A. u. Aceton; es ist hitzestabil, wird aber durch Kochen mit Säuren u. Alkalien zerstört; es ist durch Kollodium nicht dialysabel. —In der Schwangerschaft ließ sich das Hormon erstmalig im 3.—4. Schwangerschaftsmonat in einer Ausgangsmenge von 75 ccm nachweisen; bis zum 7. u. 8. Schwangerschaftsmonat tritt nur eine verhältnismäßig kleine Zunahme des Hormonspiegels ein; in der letzten Schwangerschaftszeit erfolgt eine starke Steigerung, so daß in 20—25 ccm Plasma 1 Collipeinheit vorhanden ist. Im Plasma n. Frauen findet sich das Hormon nicht. (Arch. Gynäkol. **153**. 181—200. 21/4. 1933. Düsseldorf, Med. Akad., Frauenklinik.) Wadehn.

Karl Abel, *Zur Hormonbehandlung der Uterusmyome.* Empfehlung des *Mammin-Poehl*, dessen Anwendung bei Myom eine kausale Therapie darstellt. (Therap. d. Gegenwart **74**. 215—17. Mai 1933. Berlin, Krankenhaus d. Jüd. Gemeinde, Gynäkol.-Geburtshilfl. Abt.) Wadehn.

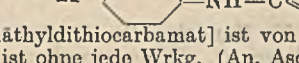
W. Hausmann und **F. M. Kuen**, *Über photobiologische Sensibilisation und Desensibilisation im Ultraviolett.* Die Hämolyse, die bei Bestrahlung von Blutzellen in Ggw. von Hämatoporphyrin auftritt, kann durch Serum, Pinakryptol, Glucose u. Lävulose gehemmt werden. Resorcin u. Na-Sulfit können die Hämolyse steigern. Die Wrkg. der desensibilisierten Stoffe hängt von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes ab. (Klin. Wschr. **12**. 711—12. 6/5. 1933. Wien, Univ., Physiol. Inst.) Krebs.

F. Domenech-Alsina, *Untersuchungen über die Blutdrucksenkung durch Histamin.* (J. Physiology **78**. 54—64. 13/4. 1933. Barcelona, Med.-Schule, Physiol. Inst.) Opp.

M. W. Goldblatt, *Ergotamin und die Adrenalinwirkung auf den Blutlactatgehalt.* Ergotamin hemmt nicht nur die Hyperglykämie, sondern auch den Lactatanstieg nach Adrenalininjektion. (J. Physiology **78**. 96—105. 13/4. 1933.) Oppenheimer.

David I. Macht, *Die Einwirkung von Methylthioneinchlorid auf die phytotoxische Wirkung von normalem und pathologischem Blut.* Vf. untersucht die Einw. von Methylthioneinchlorid u. Methylenblau in n. pflanzenphysiol. u. physiol. Kochsalzlsgg., welche Blut oder Blutserum enthalten, auf das Wachstum von Lupinus-albus-Keimlingen. Die Giftigkeit von n. Blut u. Blutserum wird schon durch verd. Farbstofflsgg. (1 : 50000, 1 : 100000) beträchtlich herabgesetzt. Methylenblau vermag auch CO-Blut zu entgiften u. die Toxizität patholog. Sera zu vermindern. Auf Grund der Ergebnisse wird die Möglichkeit der Verwendung von Methylenblau als therapeut. Mittel bei gewissen Krankheiten diskutiert, wobei jedoch bei klin. Verss. Vorsicht geboten ist. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. **19**. 486—91. Mai 1933. Baltimore, Maryland, Pharmacological Res. Lab., Westcott & Dunning, Inc.) Schöberl.

Angela Cannoni de Degiorgi, *Wirkung gewisser organischer Verbindungen mit labilem Schwefel auf die Glykämie.* (I. vgl. C. **1932**. II. 2481.) In Fortsetzung seiner früheren Unterss. prüft Vf. jetzt die Wrkg. von *Na-[N-Äthyldithiocarbamat]* (I, R = C_2H_5), *Na-[N-Diäthyldithiocarbamat]*, *Na-[N-Propyldithiocarbamat]* (I, R = C_3H_7) u. *Piperidonium-[N-Phenyldithiocarbamat]* (II) auf den Blutzuckergeh. Die ersten drei Substanzen bewirken beim Kaninchen eine 24 Stdn. andauernde starke Steigerung

I $R{-}NH{-}C{\leqslant}^{SNa}_{S}$ II  $-NH-C{\leqslant}^{SH\cdot HN<\substack{CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2}>CH_2}_{S}$

des Blutzuckers; Na-[N-Diäthyldithiocarbamat] ist von ihnen am wenigsten wirksam u. am wenigsten giftig. II ist ohne jede Wrkg. (An. Asoc. quim. argent. **20**. 181—89. 1932.) Willstaedt.

E. Schiff, **H. Eliasberg** und **N. Joffe**, *Zur Pathogenese der alimentären Anämie.* I. *Einfluß von Kupfer, Frauenmilch, Rohrzucker und Milchzucker auf die Milchanämie junger Ratten.* Bei ausschließlicher Ernährung mit Kuhmilch oder Ziegenmilch wurden die Vers.-Tiere mit wenigen Ausnahmen anäm. Bei Ziegenmilch trat die Anämie nicht schneller in Erscheinung als bei Ernährung mit Kuhmilch. Auch ist bei ersterer die Anämie nicht schwerer als bei Kuhmilch. Bei Ernährung mit Frauenmilch wurden die Vers.-Tiere nicht anäm. Sowohl die Kuhmilch- als auch die Ziegenmilchanämie konnte durch Zulagen von Kupfer (0,1—0,15 mg täglich pro Tier) oder Milchzucker (6% in Milch) verhütet werden. Rohrzucker erwies sich als gänzlich unwirksam. Durch die genannten Prodd. konnte Anämie auch geheilt werden. Frauenmilch, Kupfer oder Milchzucker waren prophylakt. u. therapeut. wirksam, auch wenn kein Eisen verfüttert wurde. Durch Kupfer oder Milchzucker nahm bei anäm. Tieren sowohl der Hämoglobingeh., wie auch die Zahl der roten Blutkörperchen zu, in manchen Fällen besonders stark die Zahl der Erythrocyten, wobei der Milchzucker noch wirksamer zu sein scheint

als das Kupfer. Schlüsse auf die Pathogenese der alimentären Anämie ermöglichen die bisherigen Ergebnisse noch nicht. (Jb. Kinderheilkunde [3] **89** (139). 143—57. April 1933. Berlin, Univ.-Kinderklinik.) Schwaibold.

M. J. Otero, *Die Extrakte von „Yerba Mate" in der experimentellen Anämie.* Die tägliche Zufuhr einer 0,005 mg Cu, 0,32 mg Mn u. 0,05 mg Fe enthaltenden Menge Extrakt aus Yerba Mate begünstigt bei anäm. Ratten die Hämoglobinbldg. u. die allgemeine Entw. (Rev. Centro Estudiantes Farmac. Bioquim. **22**. 228—37. März 1933. Buenos-Aires, Universidad Nacional.) Willstaedt.

Konrad Lang und **Albrecht Braun**, *Weitere Untersuchungen über den individuellen chemischen Aufbau der menschlichen Serumeiweißkörper.* Eine quantitative Aufarbeitung von Eiweißhydrolysaten stößt heute noch auf erhebliche Schwierigkeiten. Nur einige wenige Aminosäuren, wie Cystin, Tyrosin u. Tryptophan können auch mikrochem. gut bestimmt werden. Im Serum ist eine Vielheit an Unterfraktionen von Albuminen u. Globulinen vorhanden, die charakterist. chem. Unterschiede aufweisen, so insbesondere im Geh. an verschiedenen Aminosäuren. Es war früher bereits gezeigt worden (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **145** [1929]. 88; **148** [1930]. 222), daß der chem. Aufbau der menschlichen Serumeiweißkörper erheblichen individuellen Schwankungen unterworfen ist (ermittelt an Cystin- u. Tryptophangeh.). Diese Verss. werden jetzt weitergeführt, wobei nun die *vier* Aminosäuren *Tyrosin, Tryptophan, Cystin* u. *Arginin* in Albuminen u. Globulinen u. deren Unterfraktionen Euglobin, Pseudoglobin, Albumin I u. Albumin II bestimmt werden. Tyrosin- u. Tryptophangeh. der verschiedenen Eiweißfraktionen nehmen mit steigendem Dispersitätsgrad stetig ab. Beim Cystin liegen die Verhältnisse umgekehrt. Der Argininggh. der einzelnen Fraktionen läßt keine eindeutige Beziehung erkennen. Wiederum zeigt sich aber, daß der *chem. Aufbau* der Serumeiweißkörper von Individuum zu Individuum *verschieden* ist. Auch patholog. Sera werden untersucht. Dabei ergeben sich deutliche *Abweichungen* von dem n. Aufbau der Serumproteine. Vff. lehnen die refraktometr. Eiweißbest. ab. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **167**. 708—16. 1932. Kiel, Städt. Krankenanstalt.) Schöberl.

Osamu Kashiwamura, *Untersuchungen über die Blutgerinnung.* I. Mitt. *Über die aus der Niere erhaltene blutgerinnungshemmende Substanz.* Nierenpulver mit dem 6-fachen Vol. 1%ig. NaCl-Lsg. unter Zusatz von so viel Ammoniak, daß die Rk. stets alkal. ist, 20 Min. extrahieren; danach in der Preßmaschine auspressen. Lsg. mit verd. Salzsäure versetzen, Nd. abfiltrieren, mit 95%ig. Methylalkohol auskochen, pulverisieren u. — schwach alkal. gehalten — mit W. 30 Min. ausziehen. Die abzentrifugierte Lsg. mit schwach saurem (HCl) Aceton versetzen. Nd. trocknen, mit W. bei neutraler Rk. ausziehen, Lsg. einengen u. das entstehende Pulver so lange in derselben Weise in W. umlösen, bis es restlos in W. l. ist. 0,2 mg der Endsubstanz verhindert die Gerinnung von 1 ccm Kaninchenblut bei 30° 30 Min. lang. — Der Wirkstoff steht zu den Nucleoproteiden, Nucleinsäuren u. deren Abbauprodd. in keiner Beziehung, ebensowenig auch zur Glykuronsäure, wie die vergleichende Prüfung der gerinnungshemmenden Wrkgg. zeigt. — Bei der Kataphorese wandert der wirksame Faktor an die Anode. (J. Biochemistry **17**. 117—30. Jan. 1933. Kumamoto, Med. Akad., Biochem. Inst.) Wadehn.

Marion Fay und **Byron M. Hendrix**, *Der Einfluß der Säuredenaturierung auf das Bindungsvermögen des Fibrinogens.* Fibrinogen (I) aus Tierblut wurde durch 12 bis 15-std. Stehen mit HCl bei p_H = 2,5—3,5 u. einer Temp. von 12—14° denaturiert. Diese Behandlung vermindert das Säure- u. Basenbindungsvermögen des I. Das mit Säure denaturierte I hat einen IEP von p_H = 5,2, das nicht denaturierte einen von 4,7. Das Pufferungsvermögen des mit Säure behandelten I ist kleiner als das des unbehandelten. Diese Resultate passen zu der Theorie, nach der Eiweiß durch Denaturierung polymerisiert wird. Mit dieser Auffassung stimmen auch Unterss. der Vff. überein, nach denen das mit Säure denaturierte I ca. 8% primären Amino-N weniger enthält als das unbehandelte I. (J. biol. Chemistry **93**. 667—75. Galvestone, Univ. of Texas, School of Med., Lab. of Biol. Chem.) Pantke.

Arthur Eastwood, *Beschaffenheit der Antikörper.* Die Arbeit bildet eine Auseinandersetzung mit den verschiedenen Theorien über Entstehung u. Beschaffenheit der Antikörper, wobei Vf. den folgenden Standpunkt einnimmt: Antikörper sind serolog. nachweisbare, durch den Reiz des Antigens entstandene neuartige Stoffe mit in keiner Weise vorgebildeten Eigg. Das Antigen wird an den Capillarendothelien adsorbiert u. die Antikörper entstehen vielleicht durch Filtration durch diese Zellen. Biol. betrachtet

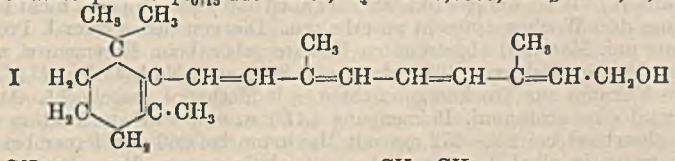
sind Antikörper nicht exakte Gegenspieler des Antigens, was auf besonderen Eigg. des Vers.-Tieres, aber auch auf der Möglichkeit einer Antigenmaskierung beruhen kann. Die im Reagenzglas nachweisbaren Antikörper brauchen mit den im Körper vorkommenden Rkk. nicht ident. zu sein. Das gleiche trifft für die Wirksamkeit des Komplements zu; Vf. hält es für eine komplexe Wrkg. chem. u. physikal. Faktoren, die zur Zeit nicht analysierbar sind. Der gegenwärtige Stand dieser Fragen ist unbefriedigend u. bedarf zur Klärung fruchtbarer Arbeitshypothesen. (J. of Hyg. **33**. 259—81. April 1933. London, Ministry of health.) Schnitzer.

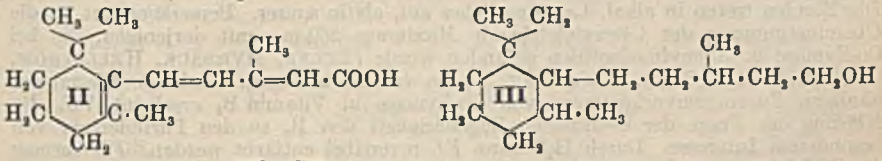
Edwin E. Ziegler, *Die Eigenschaften des Pneumocholins, eines biochemischen Antigens.* Das Pneumocholin ist das Lysat von *Pneumokokken*kulturen durch *taurocholsaures Na.* Die Behandlung von Kaninchen mit den gel. Keimen führt zur Immunität gegen tödliche Infektion u. zwar tritt der Schutz nach 3—4 Tagen auf u. ist nach 49 Tagen noch nachzuweisen. Bei Eisschranktemp. ist der Impfstoff haltbar u. verträgt auch halbstündige Erhitzung auf 56°. Die bisherigen Verss. beziehen sich nur auf den Typ I. (J. Lab. clin. Med. **18**. 695—704. April 1933. Boise, Idaho.) Schnitzer.

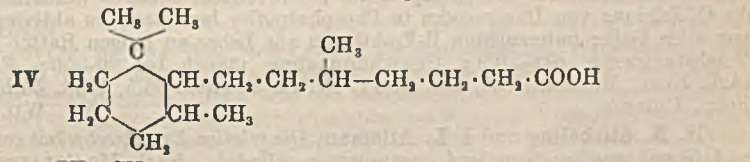
M. Javillier, *Die Vitamine vom chemischen Standpunkt aus betrachtet.* (Bull. Soc. sci. Hyg. aliment. Aliment. ration. Homme **20**. 305—44. 1932. — C. **1933**. I. 962.) Schwaibold.

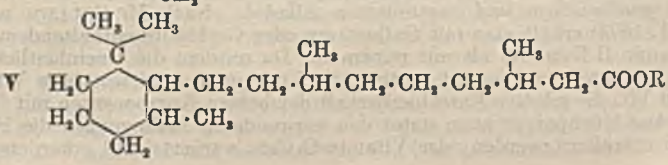
Werner Kollath, *Experimentelle Analyse der Avitaminosen.* Zusammenfassung der Ergebnisse schon veröffentlichter Unterss. (vgl. C. **1932**. II. 3909—10). (Dtsch. med. Wschr. **59**. 410—12. 17/3. 1933. Breslau, Univ., Hygien. Inst.) Schwaibold.

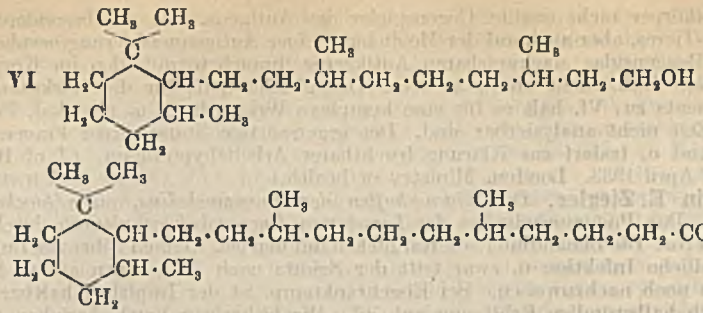
P. Karrer, R. Morf und **K. Schöpp**, *Synthese des Perhydrovitamins A.* (Vorl. Mitt.) Durch Synthese des Perhydrovitamins A (VI) ist die Formel (I) der Vff. für Vitamin A bewiesen worden. Die *2-Methyl-4-[1',1',3'-trimethylcyclohexen-(2')-yl-2']-butadien-(1,3)-säure-(1)* (II) (C. **1932**. II. 2053) wurde in Form ihres Esters perhydriert. Red. nach Bouveault u. Blanc lieferte den Alkohol III, dessen Bromid durch Malonestersynthese in 5-Methyl-7-(trimethylcyclohexyl)-heptansäure-(1) (IV) übergeführt wurde. Umsetzung des Chlorids mit Methylzinkjodid lieferte das entsprechende Keton (IV, statt OH : CH_3), das durch ein Semicarbazon vom F. 114° charakterisiert ist. Das Keton wurde mit Zink u. Bromessigester kondensiert, der erhaltene Oxyester durch Ersatz des OH mittels Brom u. anschließende reduktive Entbromung in den Ester V der 3,7-Dimethyl-9-(trimethylcyclohexyl)-nonansäure verwandelt u. V nach Bouveault u. Blanc reduziert. So wurde Perhydrovitamin A (VI) erhalten: Konstanten des Naturprod. $Kp._{0,15}$ 148—150°, $d_4^{14,7}$ = 0,8973, MR_D = 93,49, des synthet.











Prod. $Kp._{0,15}$ 148—149°, $d_4^{14,0} = 0{,}8968$, $MR_D = 93{,}68$. — Zur weiteren Identifizierung wurde folgendermaßen verfahren: Das Bromid wurde in beiden Fällen der Malonestersynthese unterworfen, was zur *5,9-Dimethyl-11-(trimethylcyclohexyl)-undecansäure* führte (VII). Die Präparate hatten $Kp._{0,1}$ 185 bzw. 186°. Die beiden Prodd. wurden wieder in Form ihrer Chloride mit Methylzinkjodid umgesetzt u. die entsprechenden Ketone (VII, statt OH: CH_3) als wohlkrystallisierte Semicarbazone vom F. 67° miteinander identifiziert. (Helv. chim. Acta **16**. 557—61. 2/5. 1933. Zürich, Chem. Inst. d. Univ.) Bergmann.

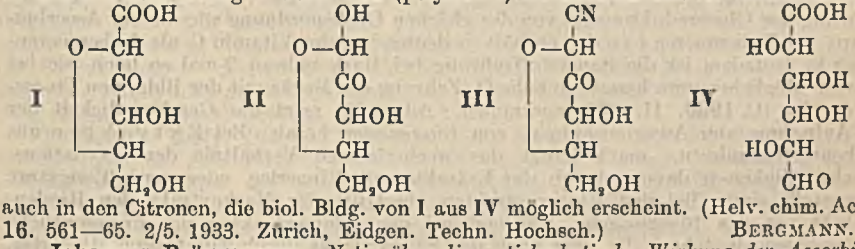
Paul Karrer und **Hans von Euler**, *Versuche über wasserlösliche Wachstumsvitamine der B-Gruppe.* Vff. berichten über Verss. zur Darst. von *B_2-Präparaten* aus Leber. Aus wss. Leberextrakten, die durch Zusatz von H_2SO_4 auf 0,9-n. H_2SO_4 gebracht sind, wird B_2 an Fullererde adsorbiert. Die Elution erfolgt in der Hitze mit 15%ig. wss. Pyridinlsg. Eluate im Vakuum eingedampft u. Rückstand wiederholt mit w. W. ausgezogen, wobei ein kleiner Teil in Lsg. geht. Lsgg. bleiben über Nacht stehen, wobei ein Nd. ausfällt. Dieser wird mit den ungel. Anteilen vereinigt u. mit W. ausgekocht. Beim Erkalten dieser Extrakte scheidet sich ein in k. W. wl. gelber Körper aus, den Vff. mit *F I* bezeichnen (das Präparat absorbiert im Ultraviolett zwischen 250 u. 270 mμ u. hat in Tagesdosen von 100 γ zur Grundnahrung + A + D + C + B_1 gegeben Wachstumswrkgg.). Durch Fällen mit Cu-Acetat, Wiederfreimachen mit H_2S, Einengen der Lsg. u. nochmaliges Umlösen aus h. W. erhält man die Verb. rein weiß (Substanz *W*). *W* ist weniger akt. als *F I*; auch 150 γ pro Tag sind nicht imstande, das Wachstum drei Wochen aufrecht zu erhalten. Die von den schwer l. Prodd. (*F I* u. in W. ganz unl. Material) abgetrennten Filtrate geben beim Einengen u. versetzen mit A. zuerst bis zum Geh. von 40%, dann von 80% zwei Ndd. *U I* u. *U II*. Filtrat von *U II* im Vakuum zur Trockne gebracht u. mit Methanol ausgekocht. Aus diesen Extrakten wird eine acetonunl. Beimengung (*AU*) u. eine Farbstoffraktion (*FL*) erhalten. *FL* absorbiert bei 248—272 mμ mit Maximum bei 260 mμ, ferner bei 485 mμ. Die Banden treten in alkal. Lsg. deutlicher auf, als in saurer. Bemerkenswert ist die Übereinstimmung der Ultraviolettbande Maximum 260 mμ mit derjenigen, die bei Co-Zymase u. Adenylnucleotiden gefunden wurde (Euler, Myrbäck, Hellström, C. **1933**. I. 1141. 3323). *FL* enthält Spuren von Fe in organ. Bindung. Wegen des häufigen Zusammenvorkommens von Co-Zymase u. Vitamin B_2 erscheint Vff. die Klärung der Frage der eventuellen Zugehörigkeit von B_2 zu den Purinderivv. von besonderem Interesse. Durch H_2S kann *FL* reversibel entfärbt werden. *FL* vermag die O_2-Zehrung von Dioxyaceton in Phosphatpuffer bedeutend zu aktivieren; es zeigt von allen bisher untersuchten B-Fraktionen aus Leber an jungen Ratten die stärkste Wachstumswrkg. (0,6—0,9 g Gewichtszunahme täglich bei 20—50 γ *FL* pro die). (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B. **11**. Nr. 16. 4 Seiten. 26/5. 1933. Zürich u. Stockholm, Univv.) Willstaedt.

H. K. Stiebeling und **I. L. Allaman**, *Die relative Extrahierbarkeit von Vitamin B und G mit gewöhnlichem und angesäuertem Alkohol.* Nach Mc Collum u. Kruse (C. **1926**. II. 1873) erhält man mit Gallussäure oder Gerbsäure enthaltendem A. wirksamere Vitamin-B-Extrakte als mit reinem A. Da seitdem die Uneinheitlichkeit von Vitamin B festgestellt worden ist (antineurit. Vitamin B u. hitzestabiles Vitamin G), untersuchen Vff. die relative Extrahierbarkeit der beiden Komponenten mit folgendem Resultat: Aus Milchpulver kann unter den verwendeten Bedingungen die Hälfte des Vitamins B extrahiert werden; der Vitamin-G-Geh. variiert: 30% werden aus dem

Ausgangsmaterial herausgeholt, wenn man gallussäurehaltigen A. verwendet; salzsaurer A. nimmt prakt. kein Vitamin G auf. Dieselben relativen Mengen von B u. G ($^1/_3$—$^2/_5$) bleiben im Rückstand. Die Extrahierbarkeit wird in keinem Falle durch Zusatz von Benzoesäure, Gallussäure oder HCl noch erhöht. Bei jeder Fraktionierung geht G verloren — Zusatz von Gallussäure zum verwendeten A. scheint das Vitamin G im Extrakt zu erhalten. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 1477—80. April 1933. New York City, Columbia-Univ.) Bergmann.

J. Tillmans und **P. Hirsch**, *Vitamin C.* Es werden die Gründe dafür zusammengestellt, daß der die Red. von 2,6-Dichlorphenolindophenol bewirkende Inhaltsstoff der pflanzlichen Lebensmittel mit Vitamin C ident. ist. Die Vitaminwrkg. kommt dem reduzierenden Stoff u. seinem ersteren Oxydationsprod. zu; das Vitamin dürfte im Organismus als Sauerstoffüberträger fungieren. Der aus Hagebutten isolierte reduzierende Stoff erwies sich als ident. mit der Ascorbinsäure von Szent-Györgyi; von ihm genügten 0,5 mg pro Tag, um Meerschweinchen von Skorbut frei zu halten. Die Vitaminwrkg. ist sicher nicht auf Verunreinigungen der fraglichen krystall. Präparate zurückzuführen — da sie bei Prodd. verschiedenster Herkunft stets in gleicher Größe auftritt. Bemerkenswert ist, daß vom Vitamin C relativ große Dosen notwendig sind. (Naturwiss. **21**. 314—15. 28/4. 1933. Frankfurt a. M., Univ.-Inst. f. Nahrungsmittelchemie.) Bergmann.

T. Reichstein, **A. Grüssner** und **R. Oppenauer**, *Die Synthese der d-Ascorbinsäure (d-Form des C-Vitamins).* (Vorl. Mitt.) Vff. haben die Synthese des Vitamins C (Ascorbinsäure) unter Zugrundelegung der Formel (I) von Micheel u. Kraft (C. **1933**. I. 1965) durchgeführt. Andere Formeln, die eine CH_2-Gruppe im Vitaminmol. deswegen annehmen, weil Ascorbinsäure unter Erhaltung des Carboxyls mit 2 Moll. p-Nitrophenylhydrazin reagiert, können deswegen unberücksichtigt bleiben, weil I die Gruppe —CO—CH(OH)·COOH bzw. das Dienolsystems —C(OH)=C(OH)·COOH enthält, das auch für die charakterist. Red.-Verhältnisse verantwortlich ist (vgl. die Red. von Dioxyweinsäure zu Dioxymaleinsäure bzw. Dioxyfumarsäure; Fenton, J. chem. Soc. London **73** [1897]. 78). Auf d-Xyloson (II), als furoider Lactolring formuliert, wurde Blausäure einwirken gelassen (III) u. das Prod. mit verd. HCl hydrolysiert. Das wohlkrystallisierte Acetonderiv. (F. 206—209°) der rohen d-Ascorbinsäure hatte die richtigen Analysenwerte, den richtigen F. u. reduzierte nach dem Neutralisieren 2,6-Dichlorphenolindophenol, saure Jodlsg. u. wss. Silbernitrat. An der rohen Ascorbinsäure wurde Linksdrehung festgestellt. Es folgt daraus, daß die natürliche Ascorbinsäure die l-Threonsäurekonfiguration besitzt (was inzwischen bereits von anderer Seite bewiesen worden ist. — D. Ref.). Das vorliegende Präparat ist der opt. Antipode des natürlichen. — Vff. weisen darauf hin, daß l-Ascorbinsäure der d-Galacturonsäure (IV) sehr ähnlich ist. Der Übergang von IV in I ist durch Sauerstoffverschiebung u. Anhydrisierung möglich, so daß bei dem häufigen Vork. von (polymerer) Galakturonsäure im Pflanzenreich,

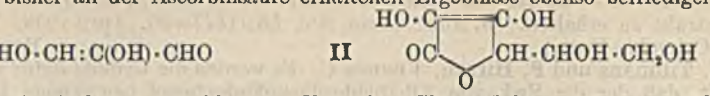


auch in den Citronen, die biol. Bldg. von I aus IV möglich erscheint. (Helv. chim. Acta **16**. 561—65. 2/5. 1933. Zürich, Eidgen. Techn. Hochsch.) Bergmann.

Johannes Brüggemann, *Notiz über die antiskorbutische Wirkung der Ascorbinsäure.* Ein von Tillmans aus Hagebutten hergestelltes Vitamin-C-Präparat (Ascorbinsäure) wurde auf seine Wirksamkeit geprüft (vgl. C. **1933**. I. 1156). 600 γ schützen ein Meerschweinchen deutlich vor Skorbut. 400 γ genügen dazu noch nicht. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **216**. 139—40. 13/4. 1933. Leipzig, Tierphysiol. Inst. d. Univ.) Bergmann.

Hans v. Euler und **Carl Martius**, *Versuche über das Gluco-Redukton.* (Vgl. C. **1933**. I. 3963.) Den von Vff. (l. c.) isolierten Stoff dürften bereits Winter (Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **44** [1894]. 1049), sowie Nelson u. Browne (C. **1929**. I. 2405) in Händen gehabt haben. Vff. können sich aber der von den letzteren Autoren für die Verb. vor-

geschlagenen Formulierung als Malonsäurehalbaldehyd nicht anschließen. Die Rkk. der Verb. sprechen für die Struktur I eines Oxymalondialdehyds oder Enoltartronaldehyds. Vff. diskutieren, ob nicht eine ähnliche Atomgruppierung wie die von ihnen im Reduktion angenommene auch in der Ascorbinsäure vorliegen könnte. Die Formel II würde die bisher an der Ascorbinsäure erhaltenen Ergebnisse ebenso befriedigend er-



klären wie die bisher vorgeschlagenen Formeln. Glucoreduktion liefert mit Phenylhydrazin ein rotes *Diphenylhydrazon*, F. 176°, u. ein gelbes *Triphenylhydrazon*, F. 166°, die in ihren Eigg. ident. sind mit den beiden von V. Pechmann u. Jenisch (Ber. dtsch. chem. Ges. **24** [1891]. 3255) aus Mesoxalaldehyd u. Phenylhydrazin erhaltenen Verbb. — Durch Einw. von Harnstoff auf Glucoreduktion in saurer Lsg. erhält man eine krystallisierte *Substanz*, die sich beim Erhitzen auf 200—220° zers. — Mit Diazomethan liefert Glucoreduktion ein *Monomethylderiv.* (aus Ä. Krystalle, F. 67°), das in alkal. Lsg. leicht verseift wird. Monomethylreduktion hat nicht die reduzierenden Eigg. des freien Reduktons; mit $FeCl_3$ gibt es eine starke dunkelblaue Farbrk. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B. **11**. Nr. 14. 4 Seiten. 1933. Stockholm, Univ., Biochem. Inst.) Willstaedt.

Hans v. Euler, Karl Myrbäck und **Henry Larsson**, *Sauerstoffaufnahme durch Vitamin-C-haltige Organe und durch Glucoreduktion.* Bei der Unters. der O_2-Zehrung von Ascorbinsäure im Barcroft-Warburg-App. muß den Ansätzen zur Ausschaltung zufälliger Schwermetallkatalysen etwas KCN zugesetzt werden. Bei Verschiebung von $p_H = 9{,}0$ auf $p_H = 9{,}5$ erfolgt eine Verdoppelung der Sauerstoffaufnahme. Diese Aufnahmefähigkeit für O_2 muß einem doppelt geladenen Anion, also dem Anion einer Enolform zukommen. Bei der Unters. der Schwermetallwrkg. auf die O_2-Aufnahme zeigt sich *Cu* den anderen untersuchten Metallen (*Mn*, *Ni*, *Fe*, *Co*) erheblich überlegen, Co hemmt sogar etwas. Ascorbinsäure nimmt in Ringer-Lsg. schneller O_2 auf als in Phosphatpuffer, die aktivierende Wrkg. der Ringerlsg. geht auf die Ggw. von *$CaCl_2$* u. *NaCl* zurück, die auch für sich aktivierend wirken. — Die Entfärbungsgeschwindigkeit von *Methylenblau* durch Ascorbinsäure hat bei $p_H = 5$—7 ein sehr ausgesprochenes Minimum, das wahrscheinlich dem Zusammenwirken zweier Aciditätseinflüsse entspringt, nämlich dem Einfluß der Acidität auf die Ascorbinsäure (in saurer Lsg. ziemlich stabil, ab $p_H = 8$ gierig O_2 aufnehmend) u. dem Einfluß der Acidität auf das Methylenblau, dessen Oxydationswrkg. besonders in saurer Lsg. hervorzutreten scheint. — Die Sauerstoffzehrungen verschiedener *Reduktone* (über Reduktone vgl. C. **1933**. I. 3963) werden verglichen u. der Einfluß des p_H untersucht. Erwärmt man verschiedene Monosen unter gleichen Bedingungen mit Alkali, so zeigt danach die aus *Mannose* gewonnene Lsg. die geringste Geschwindigkeit der O_2-Aufnahme. Setzt man sie 1, so ergeben sich: für *Glucose* 5, für *Arabinose* 9, für *Fructose* 14 u. für *Xylose* 15. Die O_2-Zehrung des Glucoreduktons ist von der gleichen Größenordnung wie die der Ascorbinsäure. — Nebenniere r i n d e enthält bedeutend mehr Vitamin C als Nebenniere n m a r k; trotzdem ist die Sauerstoffzehrung bei Mark nahezu 3-mal so hoch wie bei Rinde. Möglicherweise hängt die hohe O_2-Zehrung des Marks mit der Bldg. von *Omega-Adrenalin* (C. **1930**. II. 938) zusammen. Adrenalin setzt die Geschwindigkeit der O_2-Aufnahme von Ascorbinsäure u. von *Dioxyaceton* herab. Bei E x t r a k t e n aus Nebennierenrinde u. -mark hängt das wechselseitige Verhältnis der Oxydationsgeschwindigkeiten davon ab, ob die Extrakte mit Ringerlsg. oder verd. Essigsäure hergestellt sind. Bei den Ringerextrakten übertrifft der Markextrakt den Rindenextrakt um das 10—20-fache, während bei den Säureextrakten nur unwesentliche Unterschiede bestehen. Da aber auch der Säureextrakt durch Zusatz von Ringerlsg. zur selben O_2-Aufnahme gebracht werden kann, wie der Ringerextrakt, ist gezeigt, daß der Effekt nur auf der aktivierenden Wrkg. der Salze der Ringerlsg. beruht, nicht darauf, daß die Ringerextrakte irgendeinen hochreduzierenden Stoff enthalten, der in den Säureextrakten fehlt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **217**. 1—22. 15/5. 1933. Stockholm, Univ., Biochem. Inst.) Willstaedt.

Ludwig Pincussen, *Über Veränderungen des Stoffwechsels unter Bestrahlung.* VII. **Fuyuo Tanino**, *Veränderungen des Katalasegehaltes.* (Vgl. C. **1930**. II. 3802.) (Biochem. Z. **234**. 478—83.) Wadehn.

Ludwig Pincussen, *Über Veränderungen des Stoffwechsels unter Bestrahlung.*

VIII. **Ludwig Pincussen.** *Über die Beeinflussung den Blutzucker verändernder Faktoren in den Organen durch Strahlung und Insulin.* (VII. vgl. vorst. Ref.) (Biochem. Z. **239.** 290—302.) Wadehn.

Ludwig Pincussen, *Über Veränderungen des Stoffwechsels unter Bestrahlung.* IX. **Soitiro Yokota,** *Der Glutathiongehalt der Organe.* (VIII. vgl. vorst. Ref., vgl. auch C. **1932.** I. 541.) (Biochem. Z. **239.** 303—09. Berlin, Biolog. chem. Inst. d. städt. Krankenh. am Urban.) Wadehn.

John H. Talbott und **Jost Michelsen,** *Hitzekrämpfe. Klinische und chemische Untersuchung.* Beschreibung von 5 Fällen. Die Hitzekrämpfe sind ätiolog. bedingt durch Verlust an Alkali, Chloriden u. W. infolge starker Schweißabsonderung. Therapie: Intravenöse Injektionen von NaCl-Lsgg. u. Milchdiät. Prophylakt. werden höhere Salzgaben empfohlen. (J. clin. Invest. **12.** 533—49. Mai 1933. Boston, Fatigue Lab., Morgan Hall, Harvard Univ. u. Boulder City, Nevada, Six Comp. Hosp.) Lohmann.

Robert H. Wilson, *Nitritabsorption nach oraler Zufuhr von Wismutsubnitrat.* $O \cdot BiNO_3$ wird im Darm zers. Bi erscheint nur in Spuren im Harn. Das Anion wird resorbiert. Wird es als Nitrit resorbiert, so muß vor der Ausscheidung eine Oxydation stattgefunden haben, denn im Harn der Vers.-Hunde waren Nitrate vermehrt u. Nitrite nicht sicher nachweisbar. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29.** 961—62. 1932. Yale Univ., Dep. of Pharmacol.) Oppenheimer.

Irvine Heinly Page und **Frank George Young,** *Die Wirkung intravenöser Zufuhr von Phosphatiden auf die Zuckerausscheidung von phlorrhizinvergifteten Hunden.* Wss. Phosphatidemulsionen (hergestellt aus menschlichen Gehirnen, *cerebrosid*frei, vorwiegend Cephalin, aber auch *Lecithin* enthaltend) haben keinen Einfluß auf den Glucose/N-Quotienten im Harn. Anhaltspunkte für die Umwandlung von Fettsäuren in Zucker ließen sich in diesen Verss. nicht finden. (Biochemical J. **26.** 1528—31. 1932. London, Univ., Coll. Dep. of Physiol.) Oppenheimer.

A. Freytag, *Über den Einfluß von Thymianöl, Thymol und Carvacrol auf die Flimmerbewegung.* Die Wirksamkeiten der Lsgg. von Thymianöl u. von Thymol u. Carvacrol wurden am Flimmerepithel der Rachenschleimhaut des Frosches geprüft; sie vermochten in Konzz. 1 : 5000 bzw. 1 : 50000 bzw. 1 : 200000 die Tätigkeit des Flimmerepithels fördernd zu beeinflussen. Thymol u. Carvacrol sind die einzigen auf das Flimmerepithel wirkenden Bestandteile des Thymianöles. Die gegenüber seinen Komponenten geringere Wrkg. des Thymianöls ist aus der schlechten Löslichkeit des Öls im wss. Dispersionsmittel zu erklären. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **232.** 346—48. 2/5. 1933. Innsbruck, Univ., Physiol. Inst.) Wadehn.

Jan Smilga, *Verlängerung der lokalanästhesierenden Wirkung alter und neuer Cocainersatzmittel auf die Hornhaut nach subcutaner Einverleibung von Morphin.* Die hornhautanästhesierende Wrkg. von *Cocain* u. Cocainersatzmitteln: *Pantocain, Eucain B, Tropacocain, Larocain, Novocain, Tutocain* u. *Psicain* wird bei Meerschweinchen durch subcutan injiziertes Morphin in Dosen, die an sich noch keinen Einfluß auf den Lidschlußreflex ausüben, verlängert, wobei Wirkungsstärke u. Dauer der Hornhautanästhesie nicht völlig parallel gehen. Die Wrkg. Morphin-Psicain ist die Folge einer echten Potenzierung. Wahrscheinlich beruhen auch die anderen Kombinationswrkgg. auf Potenzierungen. Abschließend wird der Mechanismus der beobachteten Wrkg. erörtert. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **170.** 303—11. 24/4. 1933. Riga, Pharmakol. Inst. d. Lettländ. Univ.) Mahn.

Nathan B. Eddy, *Dilaudid (Dihydromorphinonhydrochlorid).* Bericht über klin. u. experimentelle Erfahrungen, hauptsächlich deutscher u. engl. Beobachter, bzgl. Indicationen, Toleranz, Suchtgefahr u. Nebenwrkgg. des Dilaudids im Vergleich mit Morphin. Zahlreiche Literaturangaben. Vorläufige Mitteilungen über eigene pharmakol. Unterss. Da Dilaudid nicht völlig frei von Toleranz- u. Suchtgefahr u. von Nebenwrkgg. ist, sollte seine länger dauernde Anwendung mit der bei Morphin üblichen Vorsicht erfolgen. (J. Amer. med. Ass. **100.** 1032—35. 1/4. 1933. Ann Arbor [Mich.], U. S. A., Univ.) Degner.

H. J. Laméris und **C. H. Lenshoek,** *Struma und Jod.* Erfahrungen über Wrkg. von J bei Struma u. Thyreotoxikose sind widersprechend. J ist kein Heilmittel gegen Struma, seine Anwendung bringt große Gefahren mit sich. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **77.** II. 1519—30. 8/4. 1933. Utrecht, Univ.) Groszfeld.

K. B. Lehmann, *Studien über die Wirkung der Chloraniline und Chlortoluidine und des salzsauren 5-Chlor-2-toluidins.* Die Angaben über das Verh. der genannten Basen als gewerbliche Gifte sind bisher sehr lückenhaft; ein Fall einer tödlich verlaufenen

Vergiftung mit p-Chloranilin s. im Original. Die Unterss. des Vfs. wurden mit *o-*, *m-* u. *p-Chloranilin* (I, II u. III) u. mit *4-*, *5-* u. *6-Chlor-2-aminotoluol* (IV, V u. VI) angestellt. Die Flüchtigkeit der Basen im Luftstrom ist gering u. läßt sich nur bei I, II, III u. VI annähernd ermitteln; sie beträgt bei I 1,8—2,1 mg/3 l Luft bei 20°, was einer Sättigung von ca. 90% entspricht. Dieser geringen Flüchtigkeit entsprechend können Katzen ohne wesentliche Schädigung wochenlang täglich 6 Stdn. in einem mit den Basen gesätt. Luftstrom gehalten werden. Bei subcutaner Injektion u. bei Aufnahme von der Haut aus sind die Verbb. giftig; Katzen vertragen im allgemeinen 125 mg/kg, 310 mg/kg sind meist tödlich. Auf die Haut gebracht wirken 2 g meist tödlich, etwa die Hälfte wird resorbiert. Die Symptome u. Sektionsbefunde stimmen mit denen bei Anilinvergiftung überein. — Das HCl-Salz von VI wird von der Haut aus nicht aufgenommen; der Staub greift Nasenschleimhaut u. Bindehaut an; bei starker Einw. treten auch Erkrankungen der tieferen Luftwege u. der Lunge auf. — Quantitative Best. der Verbb. I—VI erfolgte durch passende Anwendung des Bromierungsverf. von Francis u. Hill (C. **1925**. I. 414); IV—VI wurden statt in H_2SO_4 in Eg. titriert. 1 ccm 0,1-n. $KBrO_3$-Lsg. entspricht 3,187 mg I u. III, 2,125 mg II, 3,538 mg IV u. VI u. 7,075 mg V. (Arch. Hyg. Bakteriol. **110**. 12—32. April 1933. Würzburg, Hygien. Inst. d. Univ.) Ostertag.

Ernst Fränkel und **Paul Gerèb**, *Geschwulstwachstum und Vitamine.* I. Mitt. *Hypervitaminose als Stimulanz bei der heterologen Verimpfung des Rattensarkoms (Jensen) auf die Maus (Fränkel und Gerèb).* Bei Überfütterung mit Vitaminen (A, B, C, D) konnte unter 32 Tieren bei 12 das Jensen-Sarkom der Ratte auf die Maus übertragen werden, unter 30 Tieren auf n. Kost nur 2-mal, unter 39 vitamin- u. mineralienarm ernährten Tieren keinmal. Bei den hypervitaminot. ernährten Tieren erreichten die Tumoren erhebliche Größe, so daß ein Teil der Tiere zugrunde ging. Nur bei hypervitaminot. Vorfütterung gelang es bei einem unter 10 Tieren, den Rattentumor in 2. Generation von Maus auf Maus zu übertragen, es gelang nicht bei n. oder vitaminarmer Vorfütterung. Bei heterologen Mäusetumoren, die bei n. Kost entstanden, gelang Weiterimpfung auch nicht auf hypervitaminot. ernährte Tiere. Die Rückimpfung von Mäusetumoren auf die Ratte gelang bei n. u. vitaminarmer Kost stets ohne Schwierigkeiten. (Z. Krebsforschg. **39**. 93—96. 23/5. 1933. Berlin, Charité, Inst. f. Krebsforschg.) Schwaibold.

Ernst Fränkel und **Paul Gerèb**, *Geschwulstwachstum und Vitamine.* II. Mitt. *Einfluß der Vitamine auf das Wachstum der Impftumoren während der Gravidität und Lactation (Gerèb).* (I. vgl. vorst. Ref.) Bei n. ernährten Vers.-Tieren mit Mäusecarcinom war in der 2. Hälfte der Schwangerschaft u. in der Stillperiode eine Hemmung der Impftumoren zu beobachten, während diese bei vitamin- u. mineralarm ernährten Tieren bereits in der 1. Hälfte der Schwangerschaft auftritt. Durch hypervitaminot. Fütterung wird die Hemmung der Tumoren überhaupt aufgehoben. Es wird angenommen, daß die Hemmung des Tumorwachtsums während der Zeit der Trächtigkeit u. des Säugens auf relative Vitaminarmut des betreffenden Organismus zurückzuführen ist, indem Wachstumsstoffe u. Vitamine im Fötus oder Säugling gespeichert werden. (Z. Krebsforschg. **39**. 97—100. 23/5. 1933.) Schwaibold.

Ernst Fränkel und **Paul Gerèb**, *Geschwulstwachstum und Vitamine.* III. Mitt. *Rezidivwachstum von Impftumoren (Jensen-Sarkom der Ratte) und Vitamine (Fränkel und Gerèb).* (II. vgl. vorst. Ref.) Hypervitaminot. (Vitamine A, B, C, D) oder n. ernährte Tiere bekamen nach unvollständiger Operation in allen Fällen (28 bzw. 20) in kurzer Zeit Rezidive, die bei den ersteren besonders groß u. multipel waren. Bei vitaminarm ernährten Tieren traten erheblich seltener Rezidive auf (7 von 16) u. diese waren den anderen Gruppen gegenüber im Wachstum zurückgeblieben. Es erscheint demnach gegebenenfalls denkbar, daß nach Operationen maligner Tumoren zwar calor. ausreichende, aber vitaminarme Kost angebracht erscheint. (Z. Krebsforschg. **39**. 101—03. 25/5. 1933.) Schwaibold.

Paul Engel, *Über den Einfluß des Vitamins E auf Impftumoren.* Das Angehen u. Wachstum von Impftumoren bei Mäusen wird durch parenterale Beibringung eines vitamin-E-reichen Weizenkeimöls nicht wesentlich beeinflußt. Die Lebensdauer von Carcinomtieren wird durch diese Substanz verkürzt. Sarkomtiere werden durch sie nicht wesentlich geschädigt. (Z. Krebsforschg. **39**. 148—51. 25/5. 1933. Wien, Krankenhaus d. Kaufmannschaft.) Schwaibold.

L. K. Wolff, Vitaminen. Uitgeven door het rijksinstituut voor pharmaco-therapeutisch onderzoek. s'Gravenhage: Algemeene landsdrukkerij 1933. (54 S.) 8°. f. 1.25.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Virgilio Lucas, *Über die chemische Zusammensetzung von Maytenus ilicifolia.* Bestimmt wurden: Feuchtigkeit, Geh. an wasserlöslichen Substanzen, Geh. an ätherlöslichen Substanzen, *Asche.* Qualitativ wurden im wss. Extrakt nachgewiesen: *Tannin, Farbstoffe, Schleimsubstanzen.* (Bol. Ass. brasil. Pharmaceut. **14**. 55—58. Febr. 1933.) Willstaedt.

Virgilio Lucas, *Herstellung von Quecksilbersalbe mit Hilfe von Ferrichlorid.* Vf. weist darauf hin, daß beim Schütteln von Hg mit $FeCl_3$-Lsg. ein großer Teil des Hg in HgCl übergeht. Da die Quecksilbersalbe ihre besondere Wrkg. gerade der Resorbierbarkeit des metall. Hg verdankt, ist eine nach dem genannten Verf. hergestellte Salbe nach Ansicht des Vfs. nicht vollwertig. (Bol. Ass. brasil. Pharmaceut. **14**. 110—11. März 1933.) Willstaedt.

H. Janistyn, *Astrolatum. Astrolatum* „weiß" u. „gelb" bestehen aus geruch- u. geschmacklosen KW-stoffen von paraffinähnlicher Beschaffenheit. F. 61°, bzw. 59,5°. Indifferent gegen Kaliumpermanganat. Die an *Astrolatum, Astrolatumvaseline* u. Handelsvaselinen nach D. A.-B. ausgeführten Unterss. sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. **19**. 76—77. 10/3. 1933.) Ellmer.

E. Belani, *Konservierung leicht in Fäulnis übergehender Stoffe durch „Raschit".* (Wbl. Papierfabrikat. **64**. 280. 22/4. 1933. — C. **1933**. I. 2432.) H. Schmidt.

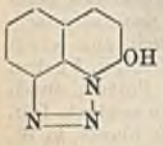
Robert Heisler, Tschechoslowakei, *Stabile Eisenpräparate.* 5 g $FeCl_2$ in 95 g 70%ig. Lävuloselsg. werden mit 0,50 ccm verd. HCl versetzt; nach 3 Tagen Luft- u. Lichteinw. ist die Oxydation des $Fe^{\cdot\cdot}$ vollendet. Jodometr. Titration von 2,5 g Präparat ergibt 0,1 ccm $^1/_{100}$-n. $Na_2S_2O_3$. (**Tschechosl. P. 40 824** vom 16/1. 1930, ausg. 10/9. 1932; **Zus. zu Tschechosl. P. 38 455; C. 1933. I. 2724.**) Schönfeld.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Schmidt**, Wuppertal-Vohwinkel), *Herstellung von komplexen Metallsalzen aromatischer Verbindungen*, dad. gek., daß man bei der an sich bekannten Herst. neutral l. Komplexsalze aus solchen aromat. Dioxyverbb., die saure, salzbildende Substituenten enthalten, u. Metallen, deren Ordnungszahl gleich oder größer als 22 ist, Oxyde oder Hydroxyde des Mg, Ca oder Sr als bas. Stoffe verwendet. — Als Komplexbildner lassen sich verwenden die Carbonsäuren u. Sulfonsäuren des Brenzcatechins u. seiner Substitutionsprodd., wie Pyrogallol, des o-Dioxynaphthalins u. der o-Dioxyanthracenverbb. Das Verf. ermöglicht die Herst. l. Komplexsalze von Metallen, deren Ordnungszahl gleich oder größer als 22 ist. Ihre Zus. ist an stöchiometr. Verhältnisse nicht gebunden. Sie haben Bedeutung für die therapeut. Anwendung als *Injektionspräparate*, u. erweisen sich vielfach geeigneter als die entsprechenden Alkali- u. Aminsalze der bzgl. Metallkomplexverbb. Ihr höheres Mol.-Gew. ermöglicht vielfach, isoton. Lsgg. der Prodd. von hoher Konz. herzustellen. Z. B. wird zu einer h. Lsg. von *brenzcatechindisulfonsaurem Ca* (I), hergestellt aus *Brenzcatechindisulfonsäure* u. $CaCl_2$, in W. feuchte Sb_2O_3-Paste gegeben, dann setzt man unter fortgesetztem Kochen *Kalkmilch* bis zur neutralen Rk. zu, kocht noch kurze Zeit weiter, filtriert vom überschüssigem Sb_2O_3 ab, engt das Filtrat ein u. fällt durch Einrühren in CH_3OH; so erhält man *antimon^{III}-brenzcatechindisulfonsaures Ca* als farbloses, in W. mit neutraler Rk. ll. Pulver; die wss. Lsg. gibt mit verd. HCl oder verd. NaOH keinen Nd. — Verwendet man zur Neutralisation des beim Kochen von I mit Sb_2O_3 erhältlichen Prod. verd. NaOH, so entsteht das *antimon^{III}-brenzcatechindisulfonsaure Ca-Na* (II) mit niedrigerem Ca-Geh. — Auch aus *brenzcatechindisulfonsaurem Na* (III), Sb_2O_3 u. $Ca(OH)_2$ erhält man II. — $Bi(OH)_3$ u. I geben *wismutbrenzcatechindisulfonsaures Ca*, gelbes, in W. mit saurer Rk. ll. Pulver; durch Zusatz verd. *NaOH* oder von *Diäthylamin* oder von *Kalkmilch* wird eine neutrale Lsg. hergestellt. — $CuCl_2$ u. I liefern analog *Cu-brenzcatechindisulfonsaures Ca*, blaues, in W. mit neutraler Rk. ll. Pulver, mit Oxalsäure ist der Ca-Geh., mit H_2S der Cu-Geh. nachweisbar. — Aus $Cu(OH)_2$ u. *calciumbrenzcatechindisulfonsaurem Ca-Na* (IV) erhält man *Cu-Ca-brenzcatechindisulfonsaures Ca-Na*, dunkelgrünes, in W. ll. Pulver, — *PbO* u. IV geben *Pb-Ca-brenzcatechindisulfonsaures Ca-Na*, weißes, mit nahezu neutraler Rk. in W. l. Pulver, — III, H_3SbO_4 u. *Kalkmilch* das *antimon^V-Ca-brenzcatechindisulfonsaure Na*, weißgraues, mit neutraler Rk. in W. ll. Pulver, — *pyrogalloldisulfonsaures Na*,

H_3SbO_4 u. $Ca(OH)_2$ das Sb^V-*pyrogalloldisulfonsaure Ca-Na*, weißgraues Pulver, — **III**, $SnCl_2$ u. *MgO* das *Sn-brenzcatechindisulfonsaure Mg-Na*, schwach gefärbtes Pulver, — III, $CuCl_2$ u. *MgO* das *Cu-brenzcatechindisulfonsaure Mg-Na*, — III, $CuCl_2$ u. $Sr(OH)_2$ das *Cu-brenzcatechindisulfonsaure Sr-Na*, grünes Pulver, — *2,3-dioxynaphthalin-6-sulfonsaures K*, $FeCl_3$ u. $Ca(OH)_2$ das Fe^{III}-*dioxynaphthalinsulfonsaure Ca-K*, in W. ll. dunkelrotes Pulver, — *Brenzcatechin-o-carbonsäure*, $FeCl_3$ u. $Ca(OH)_2$ das Fe^{III}-*brenzcatechin-o-carbonsaure Ca*, dunkelviolettes Pulver, — IV u. *ZnO* das *Zn-brenzcatechindisulfonsaure Ca-Na*, weißes Pulver, — IV u. $CoCl_2$ das *Co-brenzcatechindisulfonsaure Ca-Na*, bläulichrotes Pulver, — IV u. $Bi(OH)_3$ das *Bi-Ca-brenzcatechindisulfonsaure Ca-Na*, farbloses Pulver, — IV u. $CuCl_2$ das *Cu-brenzcatechindisulfonsaure Ca-Na*, grünes Pulver, — IV u. $Sb(OH)_3$ das Sb^{III}-*Ca-brenzcatechindisulfonsaure Ca-Na*, farbloses Pulver, — I u. $Sr(OH)_2$ das *Sr-brenzcatechindisulfonsaure Ca*, farbloses Pulver, der Sr-Geh. läßt sich durch die rote Flammenfärbung nachweisen, — IV u. $ThCl_4$, das *Th-brenzcatechindisulfonsaure Ca-Na*, schwach gefärbtes Pulver, — *Bi-Ca-brenzcatechindisulfonsaures Na* erhält man aus III, $Bi(OH)_3$ u. $Ca(OH)_2$, — u. Sb^{III}-*Ca-brenzcatechindisulfonsaures Ca-Na* auch aus III, $SbCl_3$, $CaCl_2$ u. $Ca(OH)_2$. (**D. R. P. 567754** Kl. 12q vom 4/6. 1930, ausg. 9/1. 1933.) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Rudolf Berendes**, Wuppertal-Sonnborn, und **Ludwig Schütz**, Wuppertal-Elberfeld), *Darstellung von neutralen, öllöslichen Wismutsalzen für therapeutische Zwecke*, dad. gek., daß man Säuren der allgemeinen Formel: $(R_1)\cdot(R_2)\cdot CH\cdot CO_2H$, worin R_1 u. R_2 unter sich gleiche oder verschiedene aliphat. oder isocycl. Reste bedeuten, mit Bi_2O_3 oder $Bi(OH)_3$ in an sich bekannter Weise behandelt oder Salze der genannten Säuren mit einem geeigneten Bi-Salz nach bekannten Methoden zur Umsetzung bringt. — Mit Bi_2O_3 verläuft die Rk. nach der Gleichung: $6\,(R_1)\cdot(R_2)\cdot CH\cdot CO_2H + Bi_2O_3 = 3\,H_2O + 2\,([R_1]\cdot[R_2]\cdot CH\cdot CO_2)_3Bi$. Die entstandenen Salze enthalten in allen Fällen an 1 Grammatom Bi 3 Moll. der Fettsäure gebunden. Sie sind in W. swl., ll. in organ. Lösungsmm., sowie in fetten Ölen, zersetzen sich mit W. nur äußerst langsam, schneller in Ggw. von Alkali u. sind teils krystallin., teils Öle. Da sie bei therapeut. Verwendung in erheblicher Menge im Gehirn gespeichert werden, erweisen sie sich im Gegensatz zu den bereits bekannten Salzen des Bi für die Behandlung der *Gehirnlues* als geeignet. Z. B. wird *Phenyläthylessigsäure* mit feingepulvertem Bi_2O_3 einige Stdn. auf 90—100° erhitzt. Zur Entfernung des gebildeten W. wird die M. mit Bzl. aufgenommen, die Bzl.-Lsg. vom W. getrennt, filtriert u. aus dem Filtrat das Bzl. zweckmäßig im Vakuum abdest., wobei das *phenyläthylessigsaure Bi* als dickes, zähes, mit fetten Ölen in jedem Verhältnis mischbares Öl mit 30,3% Bi zurückbleibt. — Eine wss. Lsg. von *phenylbutylessigsaurem Na* wird mit Glycerin vermischt. Andererseits wird krystallin. $Bi(NO_3)_3$ in Glycerin gel., W. hinzugefügt u. die Lsg. unter starkem Rühren zu der ersten Lsg. gegeben. Das ölig abgeschiedene Reaktionsprod. wird mit w. W. mehrmals durchgeschüttelt, vom W. getrennt, in Bzl. gel. u. wie oben aufgearbeitet. Das *phenylbutylessigsaure Bi* ist ein dickes, zähes Öl mit 25,9% Bi. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. von: *diäthylessigsaurem Bi*, Krystalle, mit 36,3% Bi, in den üblichen organ. Lösungsmm. ll., — von: *cyclohexenylessigsaurem Bi*, dickes, nahezu farbloses Öl, — sowie von: *benzyläthylessigsaurem Bi*, farbloses, zähes Öl, mit 28% Bi. (**D. R. P. 559630** Kl. 12o vom 2/4. 1930, ausg. 22/9. 1932.) Schottländer.

C. F. Boehringer & Soehne G. m. b. H. (Erfinder: **Lorenz Ach** und **Christian von Hofe**), Mannheim-Waldhof, *Darstellung von Abkömmlingen des 8-Aminochinolins* (I), dad. gek., daß I oder seine Substitutionsprodd. der Einw. von HNO_2 unterworfen u. die, gegebenenfalls nach einigem Stehen, in fester Form anfallenden Rk.-Prodd. abgetrennt werden, wobei die Vervollständigung der Rk. u. die Abscheidung der Rk.-Prodd. gewünschtenfalls durch Zusatz indifferenter säureabstumpfender Mittel begünstigt werden kann. — Diazotiert man z. B. I in HCl mit $NaNO_2$ unter Eiskühlung, läßt $^1/_2$ Stde. stehen u. fällt dann mit Na_2SO_3, so erhält man ein *Prod.* nebenst. Zus., F. 153°, Krystalle aus CH_3OH. — Ebenso liefert *6-Chlor-8-aminochinolin* eine *Verb.* vom F. 170°, — *6-Methoxy-8-aminochinolin* eine *Verb.* — Zur Abstumpfung der Säure kann man auch z. B. Marmor verwenden. — Die Verbb. sind Zwischenprodd. für Heilmittel. (**D. R. P. 576119** Kl. 12p vom 17/1. 1932, ausg. 8/5. 1933.) Altpeter.



Arnold J. Gelarie, New York, V. St. A., *Darstellung von Hexamethylentetramin-Zirkoniumcitrat*. Man löst 5 g *Zirkoniumchlorid* oder *-oxychlorid* in 5 ccm W. u. 25 ccm A.,

setzt 12,5 ccm einer 20%ig. alkoh. Lsg. von *Citronensäure* hinzu u. fügt zu dem gallertartigen Nd. 90 ccm einer 7%ig. alkoh. Lsg. von $C_6H_{12}N_4$, wobei er schwerer u. körniger wird. Das *Prod.* wird mit A. gewaschen u. mit Ä. getrocknet; es ist ll. in W., p_H = 6,55, Ausbeute 8 g, Zus. $C_{12}H_{16}O_9Zr$. Es wird gegen Infektionskrankheiten benutzt. (**A. P. 1 905 848** vom 30/7. 1928, ausg. 25/4. 1933.) Altpeter.

Schering-Kahlbaum A.-G. (Erfinder: **Walter Schoeller** und **Max Gehrke**), Berlin, *Gewinnung hochgereinigter, das männliche Sexualhormon enthaltender Stoffe.* Hierzu vgl. E. P. 360116; C. **1932**. I. 706. Nachzutragen ist, daß bei 0,005 mm der Kp. 108—112°, bei 0,001 mm der Kp. 92—98°, bei 0,0003 mm der Kp. 89—98° beträgt. (**D. R. P. 575 913** Kl. 12p vom 28/9. 1930, ausg. 4/5. 1933.) Altpeter.

A./S. Ferrosan, Kopenhagen, *Mittel gegen perniciöse Anämie.* Man unterwirft Magen oder tier. Gewebe mittels tier. Verdauungsenzyme, z. B. aus Taubenmagen, einer künstlichen Verdauung, bis eine teilweise Verflüssigung der M. eingetreten ist. Der fl. Teil, der eine beträchtliche Menge der wirksamen Substanz enthält, wird abfiltriert, eingedampft u. getrocknet, während der Rückstand von dem Filtrat für die künstliche Verdauung eines neuen Teiles des Rohprod. Verwendung findet. (**E. P. 387 641** vom 1/5. 1931, ausg. 9/3. 1933. Dän. Prior. 3/5. 1930.) Schütz.

Oskar Ried und **Karl Rusleitner**, Wien, *Heilwässer, Heilwassergrundlagen und Badezusätze in fester und flüssiger Form.* Man setzt künstlich hergestellte Mischungen *anorgan. Verbb.* bzw. deren Lsgg. oder anorgan. Verbb. mit einer *organ. Komponente* für sich oder Mischungen oder deren Lsgg. bzw. Gase der Einw. von techn. erzeugten *Strahlen* bestimmter Wellenlänge irgendeines Wellenbereiches, z. B. einer Quecksilberdampflampe, aus. (**Oe. P. 133 032** vom 9/9. 1931, ausg. 25/4. 1933.) Schütz.

Richard Wasicky, Physiopharmakognosie. Eine Darst. d. Gesamtgebietes d. Heildrogen aus d. Pflanzen- u. Tierreich mit Einschluß d. Vitamine u. Hormone f. Pharmazeuten, Chemiker, Ärzte, Biologen. Wien: Fromme 1932. (IX, 915 S.) gr. 8°. 42.—; Lw. 46.—.

G. Analyse. Laboratorium.

J. Kadlec, *Ein neues Viscosimeter.* Der App. besteht im wesentlichen aus einem von einem Glycerinbad umschlossenen Meßrohr von etwa 5 ccm Inhalt. In dieses mit Stöpseln verschlossene Rohr wird die zu untersuchende Fl. so weit eingefüllt, daß eine etwa 1,5 cm lange Luftblase übrig bleibt. Nachdem das Instrument auf die Meßtemp. gebracht ist, wird es umgekippt u. die Steigzeit der Luftblase gemessen. Man kann je 2 Min. während der Abkühlung eine Messung vornehmen. Die Zahlen ergeben ein gutes Bild über den Verlauf der Viscositätskurve, die erst für eine bestimmte Ölsorte charakterist. ist. Die physikal. richtige Viscosität kann dann auf Grund bekannter Vergleichswerte auf Engler-Grade umgerechnet werden. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. **57** (14). 307—08. 12/5. 1933.) Taegener.

L. Ubbelohde, *Das einfachste und genaueste Viscosimeter und andere Apparate mit hängendem Niveau.* Vf. stellt fest, daß die Viscosität als Materialkonstante u. wegen ihrer Beziehung zur Theorie der Fll. steigende Bedeutung hat, der aber die Genauigkeit aller üblichen Viscosimeter nicht gefolgt ist. Vf. betrachtet krit. alle Viscosimeter u. stellt fest, daß selbst die besten Gebrauchsapp. Mängel aufweisen, die mit den üblichen Mitteln nicht zu beseitigen waren. Vf. findet, daß ein bisher nicht beachtetes Phänomen, das „hängende Niveau", es ermöglicht, Abhilfe zu schaffen. Es handelt sich dabei um ein ganz neues Prinzip von über den Rahmen der Viscosimeter hinausgehender Bedeutung. Theoret. u. experimentell behandelt Vf. dieses Gebiet zuerst u. stellt fest, daß die Theorie des hängenden Niveaus in der herkömmlichen Richtung keine ausreichenden wissenschaftlichen Grundlagen fand u. erst entwickelt werden mußte. Vf. bringt Ableitungen über laminare Strömung, über Oberfläche u. Dicke hängender Fl.-Schichten im dynam. u. stat. Gleichgewicht. Theorie u. Experiment führten Vf. zu der grundlegenden Feststellung, daß Ort u. Wrkg. des hängenden Niveaus von allen wechselnden Fl.-Eigg. (Zähigkeit, Oberflächenspannung, spezif. Gewicht) unabhängig u. bei allen Fll. gleich sind, u. daß es sich mit physikal. Sicherheit selbst einstellt. Dadurch wird das Niveau zu einem idealen Hilfsmittel für viele hydrodynam. u. stat. Messungen. Vf. führt Beispiele dafür an, ohne aber alle Möglichkeiten zu erschöpfen. — Angewendet auf Viscosimeter ergab es einen ganz neuen App.-Typ, der an Stelle des herkömmlichen liegenden Niveaus ein hängendes aufweist. Waren damit die Viscosimeter schon von ihrem bisher nicht zu umgehenden Fehler subjektiver

Niveaueinstellung befreit, so entstand mit Hilfe eines einfachen Lufteinblaserohres, mit dem man das Niveau willkürlich einschalten kann, ein App. von großer Einfachheit u. überragender Genauigkeit. Durch eine neue Art der Dimensionierung gelang es Vf., die Höhe der notwendigen Korrektur ein- für allemal festzulegen, was ermöglicht, daß die korrigierte Auslaufzeit nur multipliziert mit einer Potenz von 10 (also lediglich durch Einsetzen eines Kommas) ohne weiteres die kinemat. Viscosität in Centistokes ergibt. Durch ein besonderes Verf. gelang es Vf., die Viscosimeter genügend genau zu dimensionieren. Maße bis auf hundertstel Millimeter werden genau eingehalten. Die Umwandlung der kinemat. Viscosität in die konventionellen Maße nach Engler, Redwood u. Saybolt vermittelt eine Zahlentabelle, während die dynam. Viscosität sich aus der kinemat. durch Multiplikation mit der D. ergibt. Vf. konstruierte aber auch einen App. zur direkten Best. der dynam. Viscosität, in Anlehnung an einen älteren App. des Vf., der zur Feststellung der Strukturelastizität in der Kolloidchemie verwendet wird. Auch die für diesen App. notwendigen Fremddruckerzeuger konnten durch das hängende Niveau von bisher unvermeidlichen Druckschwankungen befreit werden. — Bei den bekannten App. zur Messung der stat. Oberflächenspannung nach dem Steighöhenprinzip ersetzte Vf. ebenfalls das liegende Niveau durch das hängende, wodurch die Genauigkeit gesteigert wurde. Von dem Gebiet der Hydrodynamik geht Vf. auf das Gebiet der Grenzflächen über. Durch Übertragung der gefundenen Regeln von ebenen auf absichtlich gekrümmte Filmschichten gewann Vf. eine neue Methode, um dynam. Oberflächenspannungen zu messen, um dadurch noch Schichtungen materieller Natur, anisotrope Anordnungen der Moleküle u. verwandte Erscheinungen zu untersuchen; Fragen, die nach Ansicht des Vf. weiter zu klären, nicht nur für die Biologie u. Strukturforschung, sondern ebenso für die prakt. Lagerreibung (auch ein Problem des fließenden Films) von Bedeutung sind. Abbildungen, zahlreiche Diagramme u. Tabellen sowie rechner. Ableitungen im Original. (Petroleum **29**. Nr. 23. 1—24. J. Instn. Petrol. Technologists **19**. 376—420. 7/6. 1933.) K. O. Müller.

John Strong, *Verdampfungstechnik für Aluminium.* Die opt. u. mechan. Vorteile von Al-Spiegeln gegenüber Ag-Spiegeln (auch gegenüber mit SiO_2-Schutzschicht bedeckten) werden beschrieben. Es wird daher empfohlen, Interferometerplatten mit Al zu überziehen, u. ein Verf. dafür wird angegeben, welches die begrenzte Löslichkeit von W in fl. Al ausnützt. (Physic. Rev. [2] **43**. 498. 15/3. 1933. California Inst. of Technology.) Skaliks.

Edward W. Washburn, *Standardzustände für Bombencalorimetrie.* Die jetzt erreichbare Genauigkeit der Bombencalorimetrie macht es notwendig, „Standardzustände" oder Normalbedingungen festzusetzen, auf die die einzelnen Versuchsdaten umzurechnen sind. Die Korrekturen können in extremen Fällen (z. B. Oxalsäure) über 1 Promille ausmachen, meist sind sie wesentlich geringer. Es wird gezeigt, wie die gefundene Verbrennungswärme von den Verhältnissen: angewandte Substanzmenge zu Bombenvol., Anfangsdruck des Sauerstoffs zu Vol. der Bombe, eingefüllte Menge W. zu Vol. der Bombe abhängt. Die Korrektionsgleichungen werden thermodynam. streng u. mit den erlaubten Vernachlässigungen ganz eingehend abgeleitet u. zusammengefaßt. Es wird zunächst $-\Delta U_R$, die Änderung der inneren Energie für die isotherme Rk. bei 1 at für die sich umsetzenden Stoffe u. die Rk.-Prodd. berechnet, wobei auf die Lösungswärmen von O_2 u. CO_2 u. die Verdampfungswärme des W. Rücksicht genommen wird. Aus unveröffentlichten Messungen wird das Verhältnis der *Abweichungen vom Gasgesetz für ein Gemisch von* O_2 u. der Mol-Fraktion x an CO_2 zu der Zahl für reinen O_2 angegeben: $\mu_{\text{Gemisch}} : \mu_{O_2} = 1 + 3{,}21 \cdot x \cdot (1 + 1{,}33 \cdot x)$. Entweicht 1 Mol CO_2 bei 20° bei 1 at aus der Lsg., so werden 181 l-Atmosphären verbraucht, für 1 Mol O_2 115 l-Atmosphären. Die *Löslichkeit von* CO_2 *bei 20°* als Funktion des Druckes wird graph. dargestellt. Die Energieänderungen beim Komprimieren von O_2-CO_2-Gemischen haben Rossini u. Frandsen (C. **1933**. I. 2065) gemessen.

Hat die zu verbrennende Substanz die Formel $C_aH_bO_c$ u. ist p_1 der Anfangsdruck des O_2 in der Bombe, so ist die prozentuale Korrektur des Rohwertes (ΔU_B), um auf die Standardbedingungen zu kommen:

$$\frac{0{,}30 \cdot p_1}{-\Delta U_B/a}\left[-1 + 1{,}1\,\frac{b-2c}{4a} - \frac{2}{p_1}\right] \text{ (angenähert).}$$

Die Werte werden für KW-stoffe, Kohlehydrate u. als Extremfall für Oxalsäure berechnet. Für 30 at ist die Korrektur in den beiden ersten Fällen —0,03 u. —0,09%, für Oxalsäure aber —0,56%! Genau durchgerechnet werden die *Verbrennungswärmen*

von Benzoesäure, die die Grundlage der Bombencalorimetrie bilden (Zusammenstellung s. Roth, C. **1928**. II. 1751). Die Übereinstimmung der Werte von E. Fischer-Wrede, Dickinson, Jaeger-v. Steinwehr, Roth-Doepke-Banse ist nach Umrechnung auf Standardbedingungen nicht mehr so gut wie die der Rohwerte, aber das Gesamtresultat bleibt fast unverändert 26 434 ± 7 Joule, für Normalbedingungen 26 413 Joule. Für Präzisionscalorimetrie muß die Bldg. von HNO_3, aq in der Bombe ausgeschlossen werden. Eine Formel zur Umrechnung von Verbrennungswärmen auf andere Tempp. wird gegeben. Man kommt mit 3 g W. in der Bombe u. mit 30 at O_2 aus; kleine Abweichungen von diesen Normalwerten machen wenig aus. Der Dampfdruck von W. in Ggw. von komprimierten Gasen wird behandelt. (Bur. Standards J. Res. **10**. 525—58. April 1933. Washington.) W. A. Roth.

Fritz Friedrichs, *Geeichte und genormte Nitrometer*. Kritik der Normenvorschrift u. neue Vorschläge für die Festlegung von Meßbereich, Strichzahl u. -abstand, Skalenlänge, Weite u. Fehlergrenzen in mm u. %. (Glas u. Apparat **14**. 73—74. 14/5. 1933.) R. K. Müller.

H. R. Ambler und **T. C. Sutton**, *Die Auffindung von Spuren Kohlenmonoxyd in Luft*. Bis zu 0,015% CO in Luft lassen sich durch Palladiumchlorid, noch kleinere Mengen bis zu 0,0005% mit Hilfe von Jodpentoxyd nachweisen. Letzterer Grad von Empfindlichkeit ist zur Auffindung von CO in Luft nicht nötig, sonst eignet sich J_2O_5 aber vorzüglich zur Suche von CO in Spuren. (Nature, London **131**. 766. 27/5. 1933.) E. Hoffmann.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Wolfgang Grote und **Heinz Krekeler**, *Die quantitative Bestimmung von Schwefel und Halogenen in verbrennlichen Stoffen*. Der Verbrennungsapp. besteht aus einem Quarzrohr (500 mm lang, 17 mm lichte Weite), in das etwa in der Mitte drei Einsätze eingeschmolzen sind. Der erste Einsatz, eine dreifach durchlochte Klarquarzplatte, dient dazu, die brennbaren Dämpfe der durch Erwärmen von außen mit einem Gasbrenner verdampften Substanz gut mit Luft zu mischen u. ein Weiterlaufen noch nicht verdampften Materials zu dem zweiten Einsatz, einem Quarzfilter (50 mm Abstand), zu verhindern. Der dritte Einsatz ist ebenfalls ein Quarzfilter. Zwischen den Quarzfiltern (80 mm Abstand) wird das Quarzrohr mit Hilfe eines mit Asbest ausgekleideten Gehäuses auf Rotglut erhitzt. Dort geht die Verbrennung vor sich. Die erste Filterplatte verhindert ein Zurückschlagen der sich hinter ihr entzündenden Flamme, die zweite hält den bei unvorsichtigem Verbrennen infolge O_2-Mangels vorübergehend auftretenden Ruß zurück. Mit dem Quarzrohr ist durch Schliff eine Absorptionsvorlage verbunden, die eine dicke, feinporige Glasfilterplatte u. darunter eine kugelförmige, z. T. mit Glaskugeln gefüllte Erweiterung besitzt. Der Raum über der Filterplatte ist ebenfalls mit Glaskugeln zu zwei Dritteln gefüllt. Als Absorptionsfl. dient 3%ig. H_2O_2-Lsg., von der je 25 ccm in die Räume über u. unter dem Glasfilter gegeben werden. Eine hinter die Vorlage geschaltete Pumpe, z. B. eine W.-Strahlpumpe saugt die Verbrennungsluft an u. die Verbrennungsgase in die Vorlage. Die Verwendung einer Glasfritte u. die voraufgehende Hydratisierung durch die von den Kugeln verteilte Fl. ermöglicht die quantitative Erfassung der bei der Verbrennung entstehenden SO_3-Nebel. Beleganalysen lieferten sehr gute Resultate. Soll eine Verbrennung zweeks Best. von Halogenen stattfinden, so füllt man die Vorlage mit 50 ccm einer Lsg., die aus 100 Vol.-Teilen 0,1-n. NaOH mit 8 Gewichtsteilen krystall. Na_2SO_3 bereitet ist. (Angew. Chem. **46**. 106—09. 11/2. 1933. Berlin, Edeleanu-Ges.) Woeckel.

T. Gaspar y Arnal, *Reagens auf Lithium in Gegenwart anderer Alkaliionen; Trennung des Lithiums vom Magnesium; quantitative Li-Bestimmung; Trennung der Arsenate von den Arseniten*. Vf. empfiehlt statt des bisher gebräuchlichen Na_2HPO_4 zur Li-Best. das Na_3AsO_4 in ammoniakal. oder alkal. Lsg. in Ggw. von 60—70% A. Bei Anwesenheit von Li entsteht ein leichter rosafarbener Nd. Zur Trennung des Mg vom Li wird Mg mit Na_3AsO_3, u. im Filtrat das Li mit Na_3AsO_4 ausgefällt. Arsenate werden umgekehrt mit einer ammoniakal. LiCl-Lsg. unter Zusatz von A., u. im Filtrat das Arsenit mit $MgCl_2$-Lsg. bestimmt. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [2] **15**. 193 bis 194. 15/5. 1933. Tenerifa, Univ. La Laguna.) Eckstein.

O. Tomíček und **Z. Rektořik**, *Über die argentometrische Bestimmung des Nitroprussids*. Silbereisen(III)-nitrosopentacyanid $Ag_2[Fe(CN)_5NO]$ ist in W. fast so swl. wie AgCl, die $Ag^{\cdot}$-Ionenkonz. beträgt bei 18° nur $2{,}5 \times 10^{-5}$. Daher ist die Rk. $2\,Ag^{\cdot} + [Fe(CN_5)NO]'' = Ag_2[Fe(CN)_5NO]$ zur argentometr. Titration des Nitro-

prussidions geeignet. Die potentiometr. Titration in neutraler oder saurer Lsg. u. die Fällungstitration nach Volhard ergeben gute Resultate. Dagegen ist bei der Best. nach Mohr der Endpunkt der Titration nicht einwandfrei erkennbar. (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **5**. 129—35. März 1933. Prag, Karls-Univ., Chem.-analyt. Inst.) Leyser.

J. Haslam, *Die quantitative Trennung des Aluminiums vom Eisen.* Verf. beruht auf der Fällung des Fe aus ammontartrathaltiger Lsg. als Sulfid, Entfernung des überschüssigen H_2S aus dem Filtrat u. Fällung des Al mit 8-Oxychinolin nach Berg (C. **1928**. I. 946). Es ist anwendbar für Fe-Al-Legierungen mit bis etwa 14% Al. (Analyst **58**. 270—72. Mai 1933. I. C. I. Northwich.) Eckstein.

Rudolf Lang, *Zur jodometrischen Bestimmung von Zink nach dem Ferricyanidverfahren.* In Erweiterung einer früheren Arbeit (C. **1930**. I. 1185) prüft Vf. den Einfluß der Acidität u. verschiedener Alkali- u. Ammonsalze auf das dort beschriebene Ferricyanidverf., die Titration kann danach in Ggw. von K_2SO_4 u. bis zu 10% H_2SO_4 ausgeführt werden. Höherer Säuregeh. u. vor allem Anwesenheit von $KHSO_4$ verursachen zu hohen Verbrauch an $Na_2S_2O_3$. Ammonsalze stören nicht, $(NH_4)_2SO_4$ ist sogar an Stelle von K_2SO_4 ohne Bedenken zu verwenden. Auch Rhodansalze sind zur Titration in schwefelsaurer Lsg. anwendbar. NH_4Cl u. KCl stören erst, wenn ihr Geh. 5% der Lsg. übersteigt. Eg., Weinsäure, H_3PO_4 u. HPO_3 sind ohne Einfluß auf die Titration in schwefelsaurer Lsg. Empir. Rk.-Gewicht des Zn = 9,965 g für 1 l 0,1-n. $Na_2S_2O_3$-Lsg. Anwendung des Verf. zur Best. des Zn in Ggw. von Mn (vgl. Lang u. Kurtz, C. **1931**. II. 3365), Mo (6) stört in Ggw. eines Komplexbildners (PO_4''') nicht, Th (4) u. U (6) ebenfalls nicht. (Z. analyt. Chem. **93**. 21—31. 5/4. 1933. Brünn, Deutsche Techn. Hochsch.) Eckstein.

W. Geilmann und **Fr. W. Wrigge**, *Nachtrag zu der Arbeit „Die Bestimmung des Indiums und Galliums mit 8-Oxychinolin.“* Ergänzende Literaturhinweise zu der C. **1933**. I. 1407 referierten Arbeit. (Z. anorg. allg. Chem. **212**. 32. 13/5. 1933. Hannover, Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. Chem.) Klever.

Organische Substanzen.

Ernest Kahane, *Apparat zur Untersuchung der Zerstörung organischer Verbindungen.* Es wird ein zur Durchführung der C. **1932**. I. 1272 beschriebenen Methode geeigneter Zers.-Kolben beschrieben. An einen Weithalskolben von 1500 ccm läßt sich mittels Schliff ein Aufsatz anbringen, der einen Tropftrichter u. das Kühlerrohr trägt. — Statt der früher verwendeten reinen Überchlorsäure wird nun ein Gemisch von 2 Voll. Überchlorsäure (D. 1,61) u. 1 Vol. HNO_3 (D. 1,38) empfohlen. (Bull. Soc. chim. France [4] **53**. 95—97. Jan. 1933.) Lorenz.

Francisco Cignoli, *Anwendungen der Komplexe des Wolframs und Molybdäns.* Übersicht über die Anwendungen der genannten Komplexe zum Nachweis u. zur Best. reduzierender organ. Verbb. (Rev. Centro Estudiantes Farmac. Bioquim. **22**. 169 B bis 192 B. Febr. 1933.) Willstaedt.

L. Bermejo und **J. Jiménez Herrera**, *Reaktionen organischer Schwefelverbindungen.* Alkylsulfide mit aliphat. Alkylresten geben mit Nitroprussidnatrium eine der mit Metallsulfiden erhaltenen analoge Farbrk. [untersucht wurden $(CH_3)_2S$ bis $(C_5H_{11})_2S$]. $(C_6H_5)_2S$ u. $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2S$ geben die Rk. nicht, ebensowenig das Thiophenol. (An. Soc. españ. Fisica Quim. **31**. 48—49. Jan. 1933. Madrid, Fac. de Ciencias.) Willst.

J. Jiménez Herrera und **L. Bermejo**, *Reaktionen organischer Schwefelverbindungen.* II. (I. vgl. vorst. Ref.) Mit Hilfe der Farbrk. der Mercaptane mit Nitroprussidnatrium gelingt es leicht, in Erdöl einen S-Geh. bis herunter zu 0,0001% nachzuweisen. Die Rk. ist schneller u. einfacher auszuführen als der „Doctor Test“. (An. Soc. españ. Fisica Quim. **31**. 267—70. 15/4. 1933.) Willstaedt.

James B. Mc Nair, *Ein neues Verfahren zur Ausführung der Duclaux-Methode.* Bisher ist kein Verf. bekannt, um vier aliphat. flüchtige Säuren nach der Methode von Duclaux zu bestimmen. Vf. gibt ein solches an, u. zwar für den Fall *Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure* u. *Buttersäure*. Eine oder mehrere Säuren werden auf chem. Wege quantitativ bestimmt, die übrigen nach Duclaux. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 1470—74. April 1933.) Bergmann.

E. Emiliani, *Die Methode von Kogan zur Bestimmung der Citronensäure.* Die auf der Oxydation der Citronensäure mit $KMnO_4$ zu Aceton beruhende Methode von Kogan (C. **1930**. I. 3085) soll nach Angaben von Romani (C. **1932**. I. 2071) unzuverlässige Ergebnisse liefern. Vf. stellt fest, daß dies nicht der Fall ist, wenn durch einen leichten

Luftüberdruck, der in den Tropftrichter mit $KMnO_4$-Lsg. durch einen Stopfen eingeführt wird, der Druckwiderstand im Dest.-Kolben überwunden wird. Die Zahl der jedesmal zugegebenen Tropfen $KMnO_4$-Lsg. muß stets die gleiche sein, weil mit einer Erhöhung der Tropfenzahl sich der Umrechnungsfaktor von dem theoret. Wert (0,003 50) zunehmend nach oben entfernt, anscheinend infolge teilweiser Oxydation der Citronensäure zu W. u. CO_2 statt zu Aceton. Auch in Ggw. anderer organ. Stoffe (Oxal-, Weinsäure, Glucose) werden befriedigende Ergebnisse erhalten. (Ann. Chim. applicata **23**. 188—92. April 1933. Bologna, Landw. Hochsch., Lab. f. landw. Chemie.) R. K. Müller.

K. Täufel und **F. Mayr**, *Zur quantitativen Ermittlung der Citronensäure durch Überführung in Aceton.* Reaktionskinet. Betrachtungen der Überführung von Citronensäure in Aceton zeigten, daß es notwendig ist, die intermediär gebildete Acetondicarbonsäure gegen die oxydierenden Einflüsse zu schützen. Dies geschieht durch Wahl des geeigneten optimalen Oxydationspotentials (optimale $p_H = 1{,}9$—$2{,}3$) u. durch weitgehende Verschiebung des Keto-Enolgleichgewichtes der Acetondicarbonsäure nach der Ketoseite hin. Arbeitsvorschrift: Die citronensäurehaltige Fl. wird auf ca. 100 ccm verdünnt, auf je 50 ccm mit 2—3 ccm Pufferlsg. (49,03 g 100%ig. H_3PO_4 u. 68,08 g KH_2PO_4 auf 1 l W.) versetzt, in besonders beschriebenem App. tropfenweise mit 0,05%ig. $KMnO_4$-Lsg. oxydiert u. in eine eisgekühlte Vorlage mit etwa 2-n. KOH 20 Min. destilliert. Im Destillat wird das Aceton jodometr. bestimmt.

Arbeitsvorschrift für Wein: 10 ccm werden mit 5 ccm Ba-Acetatlsg., 20 ccm A. u. deutlich mit NH_3 versetzt. Nach 15-std. Stehen wird abfiltriert, der Nd. mit 70%ig. A. + etwas Ba-Acetat ausgewaschen u. getrocknet. Nd. u. Filter werden in den Dest.-Kolben gebracht, mit W. u. Pufferlsg. versetzt, oxydiert u. in W.-Vorlage destilliert. Das Destillat versetzt man mit 3 ccm 5%ig. $KMnO_4$-Lsg. u. 5 ccm 25%ig. H_2SO_4, gibt zur vollständigen Red. des $KMnO_4$ u. zur Lsg. des MnO_2 $FeSO_4$-Lsg. hinzu, bringt in den Dest.-Kolben zurück u. destilliert nochmals, aber wie oben in KOH. Best. des Acetons jodometr. Blindverss. erforderlich. [Vgl. auch die Arbeiten von Kogan (C. **1930**. I. 3085) u. Bartels (C. **1933**. I. 2327).] (Z. analyt. Chem. **93**. 1—20. 5/4. 1933. München, Univ. u. Deutsche Forschungsanst. für Lebensmittelchemie.) Eckstein.

Victor Boulez, *Leichte Bestimmung der alkoholischen Funktionen in den Zuckern und anderen Kohlenhydraten.* Es ist die Veresterung der Saccharose, Glykose, Lävulose Maltose, des Dextrins u. der Stärke beschrieben u. die Best. dieser Kohlenhydrate auf Grund der differenzierten Veresterung bestimmter Gruppen angegeben. Analysen von Stärkezuckersirupen sind aufgeführt. (Ann. Zymol. [Bruxelles] [2] **1**. 170—76. April 1933.) Windisch.

Herbert L. Parsons, *Die Bestimmung des Acetylgehaltes von Kohlenhydratacetaten.* Vf. verseift *Cellulose-* u. *Zuckeracetat* mit 65%ig. H_2SO_4, extrahiert die abgespaltene Essigsäure mit Ä. u. titriert nach Zugabe von 75%ig. A. mit $^1/_{100}$-n. NaOH gegen Phenolphthalein. (J. Text. Inst. **24**. 167—73. April 1933. Didsbury, Shirley-Inst.) Dziengel.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Harold A. Iddles und **Paul J. Robbins**, *Bestimmung des aus Harthölzern gebildeten Furfurols.* Bei vergleichenden Verss. nach dem Phloroglucinverf. bzw. durch Fällung mit Thiobarbitursäure nach Dox u. Plaisance (C. **1917**. I. 172) bzw. bromometr. nach Powell u. Whittaker (C. **1924**. I. 2483) wurden von reinem Furfurol 100,17 bzw. 102,0 bzw. 102,88% gefunden. Die Destillationsausbeute betrug nach dem üblichen Verf. 98,83 mit W.-Dampf 101,54%. Das bromometr. Verf. ist an Schnelligkeit der Ausführung den anderen weit überlegen. Nach diesem lieferten bezogen auf Trockensubstanz im Mittel Hölzer von Betula lutea 18,27, B. papyrifera 18,83, Acer saccharum 14,50, Fraxinus americana 14,01, Quercus borealis 15,35, Fagus grandifolia 15,84% Furfurol. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **5**. 55—57. 15/1. 1933. Durham, Univ. of New Hampshire.) Groszfeld.

R. Gootz und **H. Tunger**, *Lactosenachweis im Harn.* 30 ccm neutraler Harn werden $^1/_4$ Stde. gekocht, nach dem Abkühlen filtriert u. auf 50 ccm verd. Je 5 ccm dieser Lsg. werden mit 5 ccm Acetatpuffer $p_H = 4{,}5$ bzw. 3,0 ccm Puffer + 2,0 ccm einer filtrierten Aufschwemmung von 0,2 g Emulsin (Helferich u. Winkler, C. **1932**. II. 2978) in 20 ccm Puffer versetzt, nach Zugabe von Toluol 48 Stdn. bei 30° belassen u. der Zucker nach Bertrand (C. **1907**. I. 763) reduktometr. bestimmt. Aus den ermittelten Glucose- bzw. Glucose + Galaktosewerten wird der Lactosegeh. des Harnes

berechnet. Fehlergrenze 20%. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **217**. 28—32. 15/5. 1933. Leipzig, Chem. Lab. u. Kinderklin. d. Univ.) Guggenheim.

Ernest A. Pribram, *Eine einfache quantitative, mikrokrystallographische Bestimmung der Phosphate im Harn.* Bei der Fällung von Na_3-, Na_2H-, NaH_2- u. H_3-PO_4 mit Dowds Reagens (10%ig. Lsgg. von NH_3, NH_4Cl u. $MgSO_4$ aa) fällt NH_4MgPO_4 in 8 verschiedenen Krystalltypen, je nach der PO_4'''-Konz. Es werden Verff. angegeben, um auf Grund dieser Erscheinung den PO_4'''-Geh. im Harn aus dem vorwiegenden Krystalltyp zu bestimmen. Die Krystallform wird durch erhebliche Mengen von Harnstoff oder Dextrose beeinflußt. (Arch. Pathology **15**. 213—20. Febr. 1933. Chicago, Loyola-Univ.) Degner.

Frederick Reis und **H. H. Chakmakjian**, *Eisenbestimmung in Kuhmilch und menschlicher Milch.* Übertragung der von Reis u. Chakmakjian (vgl. C. **1931**. II. 1608) angegebenen Methode zur Best. des Fe im Blut auf die Best. des Fe in der Milch. (J. biol. Chemistry **98**. 237—40. Okt. 1932. Boston, Tufts College Med. School, Dep. of Biol. Chem.) Pantke.

G. J. van den Bovenkamp und **W. H. Kisjes**, *Ausflockung von Serumeiweißstoffen durch Natriumchromat als Hilfsmittel bei der Krebsdiagnose.* Beschreibung einer Methode. Aus der Menge der ausgeflockten Eiweißstoffe in erwärmtem u. nicht erwärmtem Serum bei bestimmter Konz. wird auf Bestehen oder Nichtbestehen von Krebs geschlossen. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **77**. II. 2319—30. 20/5. 1933. Utrecht.) Groszfeld.

G. Weissmann, *Quantitative Bestimmung von Phenacetin, Aspirin und Antifebrin.* Verf. beruht auf der Verseifung der zu bestimmenden Stoffe mit 5 ccm n. HCl nach folgenden Gleichungen:

Phenacetin: $C_2H_5OC_6H_4NHOCCH_3 + H_2O = CH_3COOH + C_2H_5OC_6H_4NH_2$

Aspirin: $CH_3COOC_6H_4COOH + H_2O = CH_3COOH + C_6H_4{<}^{OH}_{COOH}$

Antifebrin: $C_6H_5NHOCCH_3 + H_2O = CH_3COOH + C_6H_5NH_2$

Die in allen Fällen gebildete Eg. wird abdestilliert u. mit 0,1-n. NaOH u. Phenolphthalein titriert. Blindvers. erforderlich. (Z. analyt. Chem. **93**. 31—33. 5/4. 1933. Kiew, Lab. der allukrain. Apothekerverwaltung.) Eckstein.

Asparuch Bojtschinow, *Pyrethrumuntersuchungsmethoden und Untersuchungsergebnisse von Pyrethrumblüten und -präparaten.* Krit. Besprechung der Geh.-Best.-Verff. von Staudinger u. Ruzicka (C. **1924**. I. 2583), Tattersfield u. Mitarbeitern (C. **1929**. II. 3056) u. Gnadinger u. Corl (C. **1930**. I. 414). Dies letzte wird auf Grund eigener Praxis als das beste bezeichnet, wenn die Reagenzien nur in den dem Verbrauch angepaßten Mengen u. in bester Beschaffenheit bereitet werden, die Temp. von 78° auf 0,5° genau eingehalten, das Filtrat von der Pb-Acetatfällung nötigenfalls mit etwas Tierkohle fast farblos gemacht, der Gooch durch ein Glasfilter (Schott & Gen.) ersetzt u. die Ggw. anderer Cu^{++} reduzierender Stoffe (Aceton, KW-stoffe, Parfüm), event. durch Evakuieren bei 40—50°, ausgeschlossen wird. Als Pyrethrin „wasserlöslich" bezeichnete Prodd., die CH_3OH enthalten, sind, da in Wirklichkeit doch nur sehr begrenzt wasserlöslich, u. wegen der für Menschen giftigen Wrkg. der CH_3OH-Dämpfe zu verwerfen. (Pharmaz. Presse **38**. Wiss.-prakt. Heft 61—63. Mai 1933. Sofia, Pharm.-chem. Unters.-Lab. d. Bulg. Pharm. Coop. Ges.) Degner.

Paul Rom, *Beiträge zur Warenkenntnis der Kamillen.* Die Herkunft der Kamillen kann an gewissen Beimengungen aus der heim. Flora erkannt werden; so Ungarn an Cerastium anomalum u. Rußland an Agropyrum prostratum u. Salsola tamariscina. Bei der Ölbest. ist der Zerkleinerungsgrad von Wichtigkeit. Die Best. sollte einheitlich an der zerkleinerten Droge erfolgen. 34 Muster bei nicht zu hoher Temp. getrockneter ungar. Kamillen enthielten 0,41—0,84% äth. Öl (D. A.-B. VI = 0,4), ihr Asche- u. Sandgeh. lag stets (meist weit) unter den Grenzwerten der U. S. P. IX., die entsprechenden Werte von 3 Mustern russ. Kamille lagen fast sämtlich darüber, deren Öl war gelb, im Pentan mit gelber Farbe l. u. von abweichendem Geruch. (Pharmaz. Mh. **14**. 109—11. Mai 1933. Budapest, Drogenvers.-Stat.) Degner.

R. Wasicky, G. Rotter und **T. Alber**, *Die Bestimmung von ätherischem Öl in Drogen und Pflanzenmaterial.* Im Anschluß an eine krit. Besprechung der Verff. nach D. A.-B. VI u. nach Dafert (vgl. Peyer u. Diepenbrock, C. **1926**. I. 2980) werden auf Grund eigener Verss. ein App. (Abb. im Original) u. ein Verf. empfohlen. Der App. (Hersteller: Paul Haack, Wien IX, Garelligasse 4) ist dad. gek., daß der W.-Dampf durch die im Hals des Entw.-Kolbens auf einem feinmaschigen Messingdrahtnetz

ruhende, mit 10 Teilen Seesand verriebene, frisch gepulverte Droge (0,5—5,0 g) streicht u. daß das Öl, nach Zusatz von 1 ccm Dekalin (bei farblosen Ölen mit Sudan III gefärbt), aus der mit Cr-H_2SO_4 gereinigten Vorlage mittels eines Niveaugefäßes in ein angeschlossenes, in 0,0025 ccm geteiltes Meßröhrchen gedrückt u. dort sein Vol. abgelesen wird. Die Droge ist so nach 40—45 Min. Dest. bis zur Geruchlosigkeit erschöpft. Die Übereinstimmung von Parallelbestst. nach diesem Verf. wird als verblüffend bezeichnet. Die Apparatur eignet sich auch zur Darst. aromat. Wässer. Gepulverte Drogen verlieren beim Aufbewahren schon binnen kurzer Zeit einen erheblichen Teil ihres Geh. an äth. Öl. (Pharmaz. Presse **38**. Wiss.-prakt. Heft 57—60. Mai 1933. Wien, Univ.) Degn.

Henry T. F. Rhodes und **Victor Cofman**, *Die Identifizierung von Thyreoideatabletten.* Die Identitätsrk. der B. P. 1932 für Schilddrüsensubstanz ist nicht ohne weiteres auf die daraus hergestellten Tabletten anwendbar, da der Milchzucker u. möglicherweise andere Tablettierungshilfsmittel beim Kochen mit NaOH dunkelbraune Lsgg. u. Ndd. bewirken, die ein Erkennen der rosa Farbrk. ausschließen. Daher ist entweder die gepulverte Tablettenmasse vorher durch gründliches Waschen mit angesäuertem W. ($p_H = 5$) auf dem Filter vom Milchzucker zu befreien oder zu verfahren wie folgt: ca. 3 g Tabletten 4 Stdn. mit n. NaOH-Lsg. kochen, diese Lsg. mit einer Mischung gleicher Voll. W. u. H_2SO_4 auf $p_H = 4,5—5$ bringen, den braunen Nd. waschen u. in so wenig wie möglich n. NaOH-Lsg. lösen, 80% A. zusetzen, filtrieren, Filtrat aufkochen, mit Eg. schwach ansäuern, den prakt. farblosen Nd. in 2 ccm A. (50%) + 1 Tropfen HCl lösen u. 1 Tropfen $NaNO_2$-Lsg. (20%) zusetzen, eine gelbe, auf Kochen tiefer werdende u., auf Zusatz von NH_3-Fl. (28%) nach dem Erkalten, rote Färbung zeigt Thyroxin an. (Pharmac. J. Pharmacist **130** ([4] 76). 459. 27/5. 1933.) Degner.

Jan Arent Schönheyder van Deurs, Frederiksberg, *Vergleichselektrode für elektrometrische Messungen*, dad. gek., daß die Elektrodenfl. ganz oder teilweise ausgefüllt oder abgesperrt ist durch eine körnige, porige, schwammige oder gelatinierte M., die ganz oder teilweise die Bewegung des Inhaltes des Elektrodenbehälters bzw. das Ausströmen desselben verhindert. Beispiel: In ein Glasrohr ist ein Pt-Draht eingeschmolzen. Dieser ist mit einer Schicht Hg bedeckt u. dieses wiederum mit einer Schicht Kalomel. Der Rest der Röhre ist mit einer gelatinierten M. gefüllt, die aus einer gesätt. KCl-Lsg. nebst Agar-Agar u. Gelatine besteht. Gegen das Austrocknen schützt ein Zusatz von Glycerin o. dgl. (**Dän. P. 43 725** vom 29/4. 1930, ausg. 16/2. 1931.) Drews.

Albert Benjamin Prescott and O. C. Johnson, Qualitative chemical analysis; new. ed. by **Mc Alpine and Spule**. New York: Van Nostrand 1933. (408 S.) 8°. $ 4.50.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

J. B. Phillips, *Technische Hydrierung.* (Chem. Markets **32**. 321—22. April 1933. — C. **1933**. I. 3226.) R. K. Müller.

Latimer-Goodwin Chemical Co., übert. von: **Harry B. Goodwin**, Grand Junction, Colorado, *Emulgierungsmittel*, bestehend aus Casein in Mischung mit Gummigutt u. gegebenenfalls A. sowie einem alkal. Mittel, wie Soda. (**A. P. 1 907 789** vom 18/2. 1928, ausg. 9/5. 1933.) Richter.

Metafilters Ltd., London, *Filter.* Das Filter besteht aus einer Reihe durchbohrter Filterplatten, die z. B. aus Metall hergestellt sein können. Abstandsorgane, die gegebenenfalls aus einem Stück mit den Platten hergestellt sein können, ergeben Durchströmungskanäle von voraus bestimmtem Querschnitt. (Hierzu vgl. z. B. A. P. 1 804 512; C. **1931**. II. 884.) (**Dän. P. 44 328** vom 24/5. 1929, ausg. 6/7. 1931.) Drews.

Aktieselskabet Dansk Svovlsyre- & Superphosphat-Fabrik, Kopenhagen, *Armierung für runde Reaktionstürme*, deren Außenwandung aus Stein besteht u. mit einem Bleimantel umgeben ist, bestehend aus waagerechten Metalldrahtkabeln oder Gürteln aus Metalldrahtgewebe, die unmittelbar um den Pb-Mantel mittels Pardunenspanner oder Bolzenbeschläge gezogen werden, so daß der Pb-Mantel fest gegen die Steinwandung gepreßt wird. — Die Türme finden insbesondere bei der Herst. von Säuren Verwendung. (**Dän. P. 43 622** vom 24/4. 1930, ausg. 26/1. 1931.) Drews.

William A. Darrah, Chicago, *Verarbeiten von säurebildende Oxyde enthaltenden Verbrennungsgasen.* Die Temp. der Verbrennungsprodd. wird in oxydierender Atmosphäre nach u. nach ermäßigt. Alsdann läßt man die Prodd. zwecks schnellerer Überführung in ein niederes Oxyd auf eine bas. Verb. einwirken. S-Oxyde enthaltende Verbrennungsprodd. läßt man z. B. auf Kalk einwirken bzw. auf einen Fe-haltigen alkal. Stoff. Die so erhaltenen, noch h. Gase können dann zum Trocknen auch solcher Stoffe dienen, die sonst gegen Verbrennungsgase empfindlich sind, wie z. B. Zellstoff, Stärke, Dextrin o. dgl. (**A. P. 1 906 447** vom 2/1. 1930, ausg. 2/5. 1933.) DREWS.

Einar Carsten Koefoed, Kopenhagen, *Abkühlen von für Kälteübertragung bestimmten Flüssigkeiten.* In der abzukühlenden Fl. läßt man ein Gas stufenweise expandieren, wobei man in mehreren hintereinander angeordneten Fl.-Behältern arbeitet. — Als geeignetes Gas wird CO_2 genannt. (**Dän. P. 44 052** vom 13/5. 1930, ausg. 27/4. 1931.) DREWS.

E. Chatelain et G. Petit, Technologie. I: Industries extractives et préparatoires. II: Industries de l'alimentation, du vêtement et de la toilette. 5e éd., entièrement, réf. Paris: A. Hatier 1932. 2 Vol. 16°. T. I (288 S.), T. 2 (244 S.).

III. Elektrotechnik.

Standard Electric A/S., Oslo, *Dielektrisches Material*, welches Kautschuk u. wachsartige Stoffe enthält, 1. dad. gek., daß es aus Kautschuk besteht, der zwischen 30 u. 80% mineral. Wachs aufgenommen hat, so daß es eine gelartige Konsistenz aufweist. — 2. dad. gek., daß das Material außerdem noch *Guttapercha* enthält. — 3. dad. gek., daß das Material aus ca. 30% gekrepptem Kautschuk besteht, der ca. 70% hartes, weißes *Ceresin* (F. ca. 70°) enthält. — An Stelle von Ceresin kann *Paraffin* benutzt werden. Eine andere Mischung besteht aus ca. 15—40% Kautschuk, ca. 40% Guttapercha u. ca. 30—80% mineral. *Wachs.* (**Dän. P. 43 965** vom 19/8. 1929, ausg. 7/4. 1931. E. Prior. 14/9. 1928.) DREWS.

Siegfried Offenbacher, München, *Hochfrequenzelektrode*, dad. gek., daß der elektr. Leiter mit einer Hülse von *Kautschuk* umgeben ist. — Der Leiter besteht gegebenenfalls aus einem biegsamen Stoff. Die Elektrode kann mit ganz oder teilweise leitenden Stoffen, wie Lametta, Brokatstoff, Metallhobelspänen o. dgl., ausgepolstert werden. (**Dän. P. 43 815** vom 17/12. 1929, ausg. 9/3. 1931. D. Prior. 19/6. 1929.) DREWS.

Nederlandsche Electrolyt Maatschappij (Lightning Mij) N. V., Utrecht, *Elektrolyt für Bleisammler.* In verd. H_2SO_4 wird eine Mischung gel., die aus einem Alkalisalz, z. B. Na_2SO_4, einem oder mehreren Salzen der folgenden zweiwertigen Metalle: Mg, Be, Zn oder Cd, z. B. $MgSO_4$, einem Aluminiumsalz, z. B. $NH_4Al(SO_4)_2$ u. einem oder mehreren Salzen von organ. Säuren, die mit den übrigen Metallsalzen keine unl. Verbb. bilden, z. B. einem Tartrat, sowie einem mehrwertigen Alkohol, z. B. Glycerin u. einem organ. Farbstoff, z. B. Cochenillerot, oder einer organ. Nitroverb., z. B. Nitrobenzol, besteht. Der Sammler besitzt höhere Klemmenspannung u. Kapazität, als die anormalen Sammler. Die Lsg. läßt sich auch zum Formieren des Sammlers verwenden. (**E. P. 389 738** vom 25/8. 1932, ausg. 13/4. 1933. Holl. Prior. 23/7. 1932.) GEISZLER.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Dénes Gábor** und **Tiberius Reiter**, Berlin), *Hochdruckmetalldampfbogenlampe, insbesondere für Cadmium oder Zink*, dad. gek., daß das Leuchtrohr zum Schutz gegen den Angriff positiver Ionen zum mindesten auf der zu schützenden Strecke durch an die Gefäßwand anliegende, durchbrochene, gegenüber den Elektroden isolierte metall. Gebilde bedeckt ist. — Durch diese Maßnahme soll das Altern der Quarzwand bei den Hochdruckmetalldampflampen vermindert werden, das im wesentlichen im Angriff der positiven Metalldampfionen begründet ist, da diese im Lichtbogen in großer Zahl an die Wandung diffundieren u. eine weit höhere chem. Wirksamkeit besitzen als der neutrale Dampf. (**D. R. P. 576 806** Kl. 21f vom 18/9. 1931, ausg. 18/5. 1933.) HEINRICHS.

Vereinigte Glühlampen und Electricitäts-Akt.-Ges., Ujpest bei Budapest, *Verfahren zur Herstellung von Metallen oder Metallegierungen in geschlossenen, aus elektrolytisch leitendem Material, vornehmlich Glas, hergestellten Gefäßen, insbesondere Entladungsröhren*, mittels Elektrolyse, dad. gek., daß Verbb. des herzustellenden Metalles auf die Innenwand des Gefäßes aufgetragen werden u. das herzustellende Metall abgeschieden wird, indem der Überzug einer Elektrolyse unterworfen wird, wobei die

positive Zuführung des elektrolysierenden Stromes durch die elektrolyt. leitende oder durch Erhitzung elektrolyt. leitend gemachte Wand des Gefäßes erfolgt. — Besonders geeignet für die Elektrolytschicht sind die Alkalimetalle. (**D. R. P. 576 871** Kl. 21g vom 2/7. 1931, ausg. 18/5. 1933.) Heinrichs.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Erfinder: **J. H. de Boer** und **W. C. van Geel**), *Kondensator*, dad. gek., daß wenigstens eine der Elektroden aus einem der Metalle der ersten Untergruppe der vierten Hauptgruppe des period. Systems besteht u. daß das Dielektrikum ganz oder teilweise aus einer Schicht einer stabilen chem. Verb. besteht, die durch Umsetzung des Elektrodenmateriales an der Elektrodenoberfläche entsteht. — Z. B. besteht eine der Elektroden aus *Zr*, während in diesem Falle das Dielektrikum aus *Zr-Oxyd* besteht. Ganz allgemein besteht das Dielektrikum aus den Oxyden der für die Elektrode verwendeten Metalle. (**Schwed. P. 72 908** vom 9/1. 1931, ausg. 20/10. 1931. Holl. Prior. 21/3. 1930.) Drews.

Jaroslaws Erste Glimmerwarenfabrik in Berlin, Berlin-Weißensee, *Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Kondensators mit in mechanischen oder hydraulischen Pressen gebackenem Hartpapierplatten-Dielektrikum*, dad. gek., daß die Trocknung des Dielektrikums derart weit getrieben wird, daß der Verlustfaktor des Dielektrikums tg δ, gemessen bei Raumtemp., 50 Per./Sek. u. bei einer dielektr. Beanspruchung des Dielektrikums unterhalb des Ionisationsknickes nicht größer als 0,016 ist. Der Kondensator wird zweckmäßig in feuchtigkeitsundurchlässige Mittel, wie Fette, Öle, Verguß oder Preßmassen, eingebettet. — Es ist hier bewußt ein Kondensator mit verringerter Durchschlagsspannung hergestellt, um dafür die für den Betrieb wichtigere Erhöhung der Lebensdauer zu erzielen. (**D. R. P. 576 082** Kl. 21g vom 5/2. 1927, ausg. 6/5. 1933.) Heinrichs.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, *Photoelektrische Zelle*, dad. gek., daß zwischen der den elektronenemittierenden photoelektr. Stoff enthaltenden Unterlage u. dem zweckmäßig aus einem Alkalimetall, z. B. *Cs*, bestehenden Stoff eine Schicht angeordnet ist, die ganz oder teilweise aus einer den photoelektr. Stoff besser als die Unterlage absorbierenden chem. Verb. besteht. — Diese chem. Verb. besteht aus einem Metalloxyd oder aus einer Halogenverb., wie *KF*. (**Dän. P. 43 820** vom 13/9. 1929, ausg. 9/3. 1931. Holl. Prior. 25/9. 1928 u. 12/1. 1929.) Drews.

IV. Wasser. Abwasser.

Ch. Slonin und **Z. Herrmann**, *Beitrag zur Aufklärung des Reinigungsverlaufes von Oberflächenwässern mit besonderer Berücksichtigung der Verwendung von Aluminiumsulfat.* Vff. untersuchen das Verh. von Al-Salzlsgg. in Abhängigkeit vom p_H. Als günstigster Bereich für die Koagulation von $Al(OH)_3$ ergibt sich $p_H = 5{,}7—7{,}2$. Bei Ggw. geringer $Al(OH)_3$-Mengen (18—10 mg Al_2O_3 im l) erfolgt die Abscheidung in größeren Flocken nur langsam, der größte Teil des $Al(OH)_3$ liegt aber nicht als Sol, sondern in Form eben noch mit bloßem Auge sichtbarer Teilchen vor, die sich durch einen geringen Elektrolytzusatz ausflocken lassen. Bei der Reinigung von Moldau-W. mit $Al_2(SO_4)_3$ werden die besten Ergebnisse bei $p_H = 6{,}0—6{,}2$ erzielt. Durch einen SiO_2-, event. auch Na_2SiO_3-Geh. des verwendeten $Al_2(SO_4)_3$ wird die Koagulation verzögert, so daß sich ein größerer Zusatz an $Al_2(SO_4)_3$ als notwendig erweisen kann. (Chem. Obzor **8**. 45—47. 64—68. 30/4. 1933. Prag, Deutsche Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. u. analyt. Chemie.) R. K. Müller.

Alarik Lagergréen, *Versuche zur Entfernung von Phenol in Oberflächenwasser.* In Laboratoriumsverss. wird durch pulverförmige Noritkohle filtriertes, mit $Al_2(SO_4)_3$ vorgereinigtes W. zu ca. 85% von dem im Rohwasser enthaltenen Phenol befreit. (Tekn. Tidskr. **63**. 217—19. 27/5. 1933.) R. K. Müller.

Frederick G. Straub, *Neue Beispiele für Sprödigkeit bei Dampfkesseln.* Es werden die techn. Daten von 8 Schadensfällen gegeben, bei denen in Kesseln von 10 bis 30 at Betriebsdruck Rißbldg. an Nietnähten bei hoher Alkalität infolge natürlicher Beschaffenheit des Speisewassers oder unzweckmäßiger Aufbereitung bei niedrigem Sulfatgeh. beobachtet wurde. (Trans. A. S. M. E. Fuels Steam Power **52**. 339—45. 1930. Urbana, Ill.) Manz.

—, *Eine elektrische Methode zur Wasserenthärtung.* Beschreibung einer Anlage zur elektroosmot. Brauwasserenthärtung u. Mitteilung von Brauverss. mit elektroosmotisiertem W. (Brewers J. **69**. 276. 15/5. 1933.) Windisch.

S. F. Alling, *Wasserenthärtung.* Beispiele für die Vorteile der Zeolithenthärtung bei Betriebswasser von weniger als 2,8° Härte in Textilbetrieben. (Amer. Dyestuff Reporter **22**. 147—51. 27/2. 1933. Clayton, N. J.). Manz.

Dennistoun Wood, *Wasserreinigung an den pazifischen Linien der Southern Pacific.* Neben Kalk-Sodaanlagen sind 36 Zeolithenthärtungsanlagen im Betriebe, deren Ergebnis bei geeigneter Wasserbeschaffenheit, bei regelmäßigem Abblasen der Lokomotivkessel u. bei Zusatz von Mitteln zur Verhinderung des Schäumens befriedigt. (Water Works Sewerage **80**. 92—94. März 1933. San Francisco, Calif.) Manz.

Paul Bird, Frank Colburn und **Frank Smith**, *Der Einfluß der Teilchengröße auf die Kapazität von Zeolithen.* (Vgl. C. **1932**. II. 1949.) Es wird gezeigt, daß das Wasserenthärtungsvermögen von Zeolithen (ausgedrückt in g $CaCO_3$ als entfernte Härte pro 1 Zeolith) mit zunehmender Teilchengröße (0,2—2 mm) linear abnimmt. (Ind. Engng. Chem. **25**. 564. Mai 1933. Ames, Iowa State College.) R. K. Müller.

Helmut Damm, *Über eine neue Wasserprobenahmeflasche für die periodische Kontrolle des Molkereigebrauchswassers.* Beschreibung u. Abbildung der Flasche, bei der besonders Infektion am Flaschenrand durch Berührung mit dem Finger vermieden wird. Über Einzelheiten vgl. Original. (Arch. Hyg. Bakteriol. **109**. 365—67. März 1933. Pr. Vers.- u. Forschungsanst. f. Milchwirtschaft.) Groszfeld.

E. Naumann, *Bestimmung kleiner Aluminiummengen, besonders in der Wasseruntersuchung.* Für die Best. des Restaluminiums eignet sich das Hämatoxylinverf. nach Hatfield (C. **1924**. II. 88), das von Pb, Zn, Cu nicht beeinflußt wird. Der störende Einfluß größerer Mengen Fe kann durch Zusatz entsprechender Mengen dieser Salze zur Vergleichslsg. behoben werden. (Chemiker-Ztg. **57**. 315—16. 22/4. 1933. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanst. f. Wasser-, Boden- u. Lufthyg.) Manz.

American Zeolite Corp., New York, übert. von: **Ray Riley**, Paterson, *Herstellung von zur Wasserreinigung o. dgl. geeigneten Silicatgelen.* Man mischt zunächst Lsgg. eines Alkalisilicats u. einer Alkaliverb. eines Metalloxyds, z. B. Na-Aluminat, so daß eine gallertartige M. entsteht. Hierauf vermischt man die Lsg. eines Alkalisilicats mit einem Metallsalz, z. B. Al-Sulfat. Die Rk. der zuletzt erhaltenen Gallerte darf nicht alkal. sein. Die beiden Gallerten werden innig gemischt, getrocknet u. gekörnt. (**A. P. 1 906 181** vom 2/12. 1930, ausg. 25/4. 1933.) Drews.

Permutit Co., New York, übert. von: **Percy Lasselle**, Chicago, *Herstellung eines Basenaustauschers.* Die Lsg. eines Alkalisilicats wird mit einer nichtalkal. Verb. des $Al(OH)_3$, z. B. $Al_2(SO_4)_3$, vermischt, u. darauf mit einer alkal. Verb. des $Al(OH)_3$, z. B. Na-Aluminat, versetzt. Die Mengen u. Konzz. der einzelnen Lsgg. werden so gewählt, daß eine geleeartige M. entsteht. Eine Ausführungsform des Verf. besteht in der Mischung einer Lsg. von Na-Silicat u. NaOH mit einer Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ u. H_2SO_4 u. der Zugabe einer Na-Aluminatlsg. hierzu. — Bei diesen Verff. kann die H_2SO_4 durch HCl, das Na-Aluminat durch das entsprechende Zinkat u. das $Al_2(SO_4)_3$ durch $ZnSO_4$ ersetzt werden. (**A. P. 1 906 163** vom 10/3. 1927, ausg. 25/4. 1933.) Drews.

Permutit Co., New York, übert. von: **Otto Liebknecht**, Neubabelsberg, *Basenaustauschendes Material.* Die bei der Herst. von Alkali-Aluminium-Silicatgelen beim Trocknen, Waschen u. Körnen entstandenen Abfälle werden durch Alkali- oder Säurebehandlung gelatiniert u. den gelbildenden Lsgg. zugesetzt, so daß keine wertlosen Abfälle entstehen. (**A. P. 1 906 166** vom 12/1. 1931, ausg. 25/4. 1933. D. Prior. 25/1. 1930.) Drews.

Permutit Co., New York, übert. von: **William Mc Afee Bruce**, New York, *Herstellung von Zeolithen mit bestimmtem Kieselsäuregehalt.* Die benötigte Menge von SiO_2 in Form einer Na-Silicatlsg. wird in solcher Konz. u. in solcher Menge in eine Al-Sulfatlsg. gebracht, daß ein nichtgeliertes Lsg.-Gemisch entsteht. Dieses wird mit einer Lsg. von Na-Aluminat versetzt. Das Endgemisch soll schwach alkal. Rk. aufweisen. Im Endprod. soll je Mol. Al_2O_3 u. Na_2O eine Menge von 1—13 Moll. SiO_2 vorhanden sein. (**A. P. 1 906 202** vom 27/9. 1928, ausg. 25/4. 1933.) Drews.

Permutit Co., New York, übert. von: **William Mc Afee Bruce**, New York, *Herstellung von für die Wasserreinigung bestimmten Zeolithen.* Man vermischt zunächst Lsgg. von Na-Silicat u. Na-Aluminat. In diese Lsg. gibt man ein zuvor hergestelltes Gemisch der Lsgg. von Na-Silicat u. Al-Sulfat. Das erhaltene Gel wird getrocknet. Im Endprod. sollen weniger als 13 Moll. SiO_2 je Mol. Al_2O_3 u. Na_2O vorhanden sein. Weitere Ausführungsformen des Verf. werden beschrieben. (**A. P. 1 906 203** vom 10/10. 1930, ausg. 25/4. 1933.) Drews.

V. Anorganische Industrie.

W. F. Juferew und **L. L. Kusmin**, *Zur Frage über die gleichzeitige Gewinnung von Schwefelsäure und Salzsäure.* Der Verlauf der Rk.:

$$SO_2 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2\,HCl,$$

welche auch in einem stark mit Luft verd. System in der Richtung der Säurebldg. ebenso vollkommen wie bei Anwendung der reinen Gase verläuft, wurde in Abhängigkeit von der Temp. (18—90°), von der Zus. des Gases u. von der Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches untersucht. Es zeigte sich, daß ein Überschuß von H_2SO_4 im Vergleich zur theoret. HCl-Menge bei Ggw. von O_2 u. überschüssigem SO_2 im Gasgemisch gebildet wird, wobei das Cl sich offenbar nicht nur als Oxydationsmittel, sondern auch als Katalysator erweist. Die reinste Salzsäure wird in Ggw. von überschüssigem Cl_2 gewonnen. Der Cl_2-Überschuß verhindert das Eindringen von SO_2 in die Salzsäure u. deren Verunreinigung durch H_2SO_4, indem es das SO_2 oxydiert. Die Verunreinigung der Salzsäure durch unmittelbares Eindringen der H_2SO_4 kann durch Aufstellung eines Waschapp. vor dem Absorptionssystem für HCl verhindert werden. Zur Konz. des Gasgemisches durch Absorption des zu sehr verd. SO_2 kann dessen Löslichkeit in verschiedenen organ. Lösungsmm. ausgenutzt werden. Zu diesem Zweck wurde die Löslichkeit des SO_2 in Petroleum, A., Toluol, Aceton u. Acetessigsäure bei 15, 20 u. 25° bestimmt. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **5**. 325—31. 1932.) Klever.

M. S. Nowakowski, *Die Bestimmung der Wärmekapazitäten von Flüssigkeiten des Ammoniak-Sodaprozesses.* Es werden die nach dem Mischungsverf. ermittelten Wärmekapazitäten der Fll. vom NH_3-Sodaprozeß der Sodafabrik in Slawjansk während der verschiedenen Rk.-Stadien zum Zweck der Berechnung der Wärmebilanz des Kreisprozesses in Tabellenform angegeben. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **5**. 344—46. 1932. Ukrain. Inst. f. angewandte Chem., Lab. f. Mineraltechnol.) Klever.

A. P. Palkin und **E. N. Warassowa**, *Das System KCl-NaCl-$MgCl_2$-H_2O bei 0°.* Zur Ermittlung der möglichen Gleichgewichte zwischen den in den Solikamskschen Kalilagerstätten enthaltenen Salzen wurden das quaternäre System KCl-NaCl-$MgCl_2$-H_2O u. die entsprechenden ternären Systeme KCl-$MgCl_2$-H_2O, NaCl-$MgCl_2$-H_2O u. NaCl-KCl-H_2O nach der Löslichkeitsmethode im Eisthermostaten untersucht, u. die D.D., sowie Viscositäten der Lsgg. bestimmt. Die bei 0° erhaltenen Daten ergaben ein Diagramm, aus welchem ersichtlich ist, daß die beim Sinken der Temp. beobachtete Abnahme des Krystallisationsfeldes von NaCl auch bei der untersuchten Temp. statthat. Das Carnallitfeld nimmt gegenüber höheren Tempp. im Verhältnis zum KCl u. $MgCl_2$ ab, im Verhältnis zum NaCl dagegen zu. — Die Diagramme der D.D. u. der Viscositäten zeigen im allgemeinen einen analogen Kurvenverlauf wie das Löslichkeitsdiagramm. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **5**. 316—24. 1932. Leningrad, Staatl. Inst. f. angew. Chem.) Klever.

Fr. Krüll, *Über die Bildung von Chlorcalcium in den Laugen der Salzlagerstätten.* I. *Die Einwirkung chloridischer Salzlösungen auf Gips bei Normaldruck.* Es wird die Einw. von Lsgg. von NaCl, KCl, $MgCl_2$, KCl + NaCl, KCl + $MgCl_2$ u. NH_4Cl auf Gips bei n. Druck untersucht. Es zeigt sich, daß nur KCl-Lsgg. sich mit Gips umsetzen unter Bldg. von Syngenit u. $CaCl_2$ nach

$$2(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 2KCl = CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O + CaCl_2 + 3H_2O$$

Die gebildeten $CaCl_2$-Mengen nehmen bei dieser Umsetzung mit der Zeit (zuerst rasch, dann langsamer), mit abnehmender Temp. u. mit steigender KCl-Konz. zu. Bei Zusatz von NaCl oder $MgCl_2$ nimmt die $CaCl_2$-Bldg. aus Gips u. KCl mit zunehmender Konz. der Zusätze ab. Dasselbe ist der Fall bei gleichzeitiger Ggw. von KCl, NaCl u. $MgCl_2$, jedoch nicht mit additiver Wrkg. Auf die genannte Rk. läßt sich vielleicht die $CaCl_2$-Bldg. in natürlichen Schachtlaugen (bis 50 g $CaCl_2$/l) bei Ggw. von verhältnismäßig reinem Sylvin u. rascher Abführung der Laugen zurückführen, jedoch bleibt die Einw. von Chloridlsgg. auf Anhydrit noch zu untersuchen. (Kali, verwandte Salze, Erdöl **27**. 67—69. 84—88. 1/4. 1933. Freiburg i. Br., Univ., Mineralog. Inst.) R. K. Müller.

Alfred Rieche, Erlangen, *Haltbarmachung von Wasserstoffsuperoxyd* oder anderen akt. Sauerstoff enthaltenden Lsgg. gemäß D. R. P. 560 124, darin bestehend, daß man dieses Verf. auf feste Verbb. des H_2O_2 anwendet. — Beispiel: Zu einer Verb. aus H_2O_2 u. Harnstoff werden je 1% eines der folgenden Äther durch Vermahlen zugemischt:

Phenylglycerinäther, o-Methoxyphenylglycerinäther, Benzyloxäthyläther. Mischungen von H_2O_2-Carbamid mit 1% Konservierungsmittel, die einen Anfangsgeh. von 35% H_2O_2 hatten, wurden in lose verschlossenen Flaschen in einem mit W.-Dampf gesätt. Raum bei einer Temp. von 40° aufbewahrt. Die Abnahme des H_2O_2-Geh. stellte sich als nur unwesentlich heraus. (**D. R. P. 576 962** Kl. 12i vom 26/4. 1932, ausg. 19/5. 1933. Zus. zu D. R. P. 560 124; C. 1932. II. 3285.) Drews.

Standard Oil Co. (Indiana), Chicago, übert. von: **Samuel A. Montgomery** und **John A. Hubbard**, Wood River, *Konzentrieren von verdünnter Schwefelsäure.* Die verd. H_2SO_4 wird unter n. Druck auf eine solche Temp. erhitzt, bei der sie im Vakuumkonzentrationsapp. sieden würde. Mit dieser Temp. gelangt sie in den Konzentrator, wobei sofort eine beträchtliche Menge des verdünnenden W. verdampft. Ein Teil der Säure wird abgezogen u. gelangt in den Erhitzungsapp., in dem sie unter n. Druck zusammen mit frischer verd. Säure wieder auf die erforderliche Temp. gebracht wird. Die restliche Säure der ersten Stufe des Konzentrationsapp. gelangt in eine zweite Konzentrationsstufe. (**A. P. 1 906 399** vom 24/10. 1929, ausg. 2/5. 1933.) Drews.

Dow Chemical Co., Midland, übert. von: **Sheldon B. Heath**, Midland, *Konzentrieren von verdünntem Salzsäuregas.* Eine wss. Lsg. von HCl, deren Konz. oberhalb der des bei konstantem Kp. sd. Gemisches liegt, wird mit den h. Dämpfen eines solchen konstant sd. Gemisches in Berührung gebracht. Die entweichenden Säuredämpfe werden entfernt. Als Rückstand bleibt eine wss. HCl-Lsg. von nahezu konstantem Kp. Ein Teil dieser Lsg. wird bei einer über 110° liegenden Temp. mit einer h. konz. $CaCl_2$-Lsg. vermischt, so daß die in der Lsg. enthaltene HCl prakt. vollständig entweicht. Die verd. $CaCl_2$-Lsg. wird wieder konz. Bei der kontinuierlichen Durchführung des Verf. können die bei der Konz. entweichenden W.-Dämpfe zur Aufnahme der bei der letzten Verf.-Stufe entstandenen HCl-Gase benutzt werden. Das so erhaltene Dampfgemisch wird zur Dest. der wss. HCl-Lsg. in der ersten Verf.-Stufe verwendet. (Hierzu vgl. A. P. 1 897 996; C. 1933. I. 3115.) (**A. P. 1 906 467** vom 9/7. 1931, ausg. 2/5. 1933.) Drews.

Frank K. Randolph, Los Angeles, *Gewinnung von Jod aus Laugen.* Das J wird mittels schlammigem Cuprochlorid in Form von Cu_2J_2 ausgefällt. Nach dem Trennen von Schlamm u. Lauge wird ersterer mit einer NaOH-Lsg. behandelt, so daß aus dem Cu_2J_2 neben NaJ Cuprohydroxyd entsteht. Letzteres wird abgetrennt u. mit HCl o. dgl. in Cuprochlorid übergeführt. Das Verf. wird zweckmäßig so durchgeführt, daß man die J enthaltende Lauge durch schlammiges Cuprochlorid strömen läßt. (**A. P. 1 907 333** vom 7/1. 1930, ausg. 2/5. 1933.) Drews.

Patentverwertungs A.-G. „Alpina“, Soc. An. pour l'Exploitation de Brevets „Alpina“, Patents Exploitation Cy. „Alpina“ Ltd., Basel, *Erhitzen von Gasen auf über 350° liegende Temperaturen bei der Ammoniaksynthese und anderen Prozessen, bei denen Wasserstoff enthaltende Druckgase eine Rolle spielen*, 1. dad. gek., daß die Erhitzung der Rk.-Gase mit vorgewärmten, vorzugsweise verdichteten Gasen erfolgt, die bei der in Frage kommenden Temp. in bezug auf den App. indifferent sind, insbesondere mit N_2. — 2. dad. gek., daß die aus dem Rk.-Raum kommenden h. Gase in Gegenstromwärmetausch mit den eintretenden k. Gasen gebracht werden, wodurch letztere vorgewärmt u. danach auf die für die Rk. erforderliche Temp. gebracht werden. — 3. dad. gek., daß die weitere Erhitzung der schon h. indifferenten Gase mittels Durchleiten durch eine in fl. Metall befindliche Rohrspirale erfolgt. — Als geeignetes Metall mit niedrigem F. ist Pb angegeben. (**Holl. P. 29 107** vom 7/2. 1929, ausg. 15/3. 1933. D. Prior. 1/3. 1928.) Drews.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Walter V. Wirth**, Milwaukee, *Herstellung von feinverteiltem Phosphorpentachlorid.* Durch eine Lsg. von PCl_3 in $POCl_3$ leitet man Cl. (**A. P. 1 906 440** vom 27/11. 1931, ausg. 2/5. 1933.) Drews.

American Dyewood Co., New York, übert. von: **Robert M. Cole**, Bryn Athyn, *Verarbeiten von kohlenstoffhaltigen Materialien.* C-haltige Materialien, wie Holzschnitzel o. dgl., werden in einem geeigneten fl. Medium auf die zur Verkohlung ausreichende Temp. erhitzt. Als fl. Medium dient W. bzw. eine 37—55%ig. Lsg. von $CaCl_2$ in W. Man erhitzt auf 300—350° bei Drucken von 1800—2800 Pfund je Quadratzoll. An Stelle von Holzschnitzeln können Sägemehl, ausgepreßte Zuckerrohrstengel, Getreidehalme, Stroh o. dgl. benutzt werden. Wird während der Verkohlung gerührt, so erhält man die Kohle in feiner Verteilung. (**A. P. 1 905 686** vom 25/1. 1932, ausg. 25/4. 1933.) Drews.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Otto Grosskinsky**, Ludwigshafen a. Rh., *Gewinnung von Ruß aus vergasten, brennbaren, kohlenstoffhaltigen Substanzen* durch katalyt. Behandlung dieser Stoffe mit einem Prod., welches durch Erhitzen eines bei diesen Tempp. nicht stabilen Salzes mit einem Metall der Fe-Gruppe erhalten wurde. Man erhitzt z. B. ein Gemisch von 50 Teilen Co-Nitrat, 50 Teilen Zn-Nitrat u. 1 Teil Ba-Nitrat unter Rühren so lange, bis keine braunen Dämpfe mehr entwickelt werden. Das Oxydgemisch wird sodann mit H_2 bei 300° reduziert. Zu den für das Verf. geeigneten, leicht bei höherer Temp. zersetzbaren Salzen gehören ferner die Nitrate, Nitrite, Chlorate usw. der Alkali-, Erdalkalimetalle, sowie des Mg, Zn, Cd, Th, Al, Au, Cu, Ag, Zr, Cr. (**A. P. 1 906 462** vom 19/7. 1930, ausg. 2/5. 1933. D. Prior. 27/7. 1929.) Drews.

N. V. Norit-Vereeniging Verkoop Centrale, Amsterdam, *Erhöhung der Aktivität von gebrauchter oder noch ungebrauchter, durch Gaseinwirkung bei erhöhter Temperatur aktivierter Kohle*, dad. gek., daß man sie mit aktivierenden, oxydierenden oder aufschließenden Chemikalien glüht. — Geeignete Chemikalien sind Hydroxyde, Carbonate, H_3PO_4 oder Phosphate, H_2SO_4 u. Sulfate, Salzsäure u. die meisten Chloride, HNO_3 u. Nitrate, Cyanate u. Cl abspaltende Verbb., Sulfide, Peroxyde, Perchlorate u. andere Persalze, organ. Säuren u. Salze. (**Holl. P. 29 083** vom 8/10. 1927, ausg. 15/3. 1933. D. Prior. 16/10. 1926.) Drews.

Standard Oil Co., Chicago, übert. von: **Vanderveer Voorhees**, Hammond, *Gewinnung von Wasserstoff unter Drucken von 200 bis 300 Atmosphären.* Ein KW-stoff wird bei einem etwas über dem gewünschten Druck liegenden Druck partiell oxydiert, während das entstandene CO ohne wesentliche Verminderung des Druckes mit W.-Dampf umgesetzt wird. (**A. P. 1 904 908** vom 7/8. 1930, ausg. 18/4. 1933.) Drews.

Carlo Padovani, Italien, *Gleichzeitige Gewinnung von Wasserstoff, Ruß und leichten flüssigen Kohlenwasserstoffen aus Methan.* CH_4 oder dieses enthaltende Gase werden mit oder ohne Katalysatoren unter beliebigem Druck auf Tempp. zwischen 1000 u. 1300° erhitzt. Die Dauer der Behandlung sowie die die Zers.-Geschwindigkeit beeinflussenden Faktoren werden so geregelt, daß auf je 100 Gewichtsteile vom CH_4 herrührendem C in Form von Ruß stets mindestens 5 Teile C in Form von höheren KW-stoffen entstehen. Man läßt z. B. das Verhältnis zwischen der Oberfläche u. dem Vol., die auf Rk.-Temp. zu erhitzen sind, zwischen den Werten 0,25 u. 1,25 variieren, wobei die Oberfläche in qcm u. das Vol. in ccm ausgedrückt wird. — Es werden noch weitere Ausführungsformen des Verf. beschrieben. (**F. P. 742 728** vom 9/9. 1932, ausg. 15/3. 1933. Belg. Prior. 19/9. 1931.) Drews.

J. B. Stålhane, Stockholm, *Schmelzelektrolyse zur Gewinnung von Natrium, Kalium und Chlor o. dgl.* unter Verwendung eines Schmelzbades, das aus zwei oder mehreren in Reihe geschalteten Elektrolyten besteht, die so zusammengesetzt sind, daß zwei aneinander grenzende Elektrolyten sich nicht oder nur unwesentlich miteinander vermischen bzw. sich ineinander lösen, dad. gek., daß man als Elektrolyten Salze verwendet, die in der Hauptsache aus Chloriden bzw. Boraten, z. B. Chloriden u. Boraten des Na u./oder K bestehen. — Bei der Verwendung von NaCl u. Na-Borat setzt man KCl, NaF oder andere Salze zu, durch die die Schmelztemp. herabgesetzt bzw. die D. der Schmelze geändert wird. (**Schwed. P. 72 710** vom 16/1. 1930, ausg. 22/9. 1931.) Drews.

Elektrochemische Fabriken G. m. b. H., Westeregeln, *Herstellung von Ätznatron* unter Verwendung von Salzsäure, Kalk u. Kochsalz, 1. gek. durch folgende Maßnahmen: a) Einw. von Salzsäure auf CaF_2, SiO_2 u. NaCl zur Bldg. von Na_2SiF_6, das von der gleichzeitig abfallenden $CaCl_2$-Lauge abfiltriert u. danach getrocknet wird, b) Zerlegung des so gewonnenen festen Na_2SiF_6 in der Wärme in festes NaF u. gasförmiges SiF_4, c) Einw. des SiF_4 auf NH_4Cl-Lsg. zwecks Bldg. von in Lsg. bleibendem $(NH_4)_2SiF_6$ unter gleichzeitigem Anfallen von SiO_2 u. HCl, d) Einw. von NH_3 auf dieses Rk.-Gemisch zwecks Bldg. von NH_4F unter gleichzeitigem Anfallen von leicht abfiltrierbarer SiO_2 u. NH_4Cl als Nebenprodd., Abtrennung der SiO_2 von der Ammonfluoridchloridlsg., e) Umsetzung des in dieser Lsg. enthaltenen NH_4F mit NaCl zu sich ausscheidendem NaF unter Bldg. weiterer Mengen von gel. NH_4Cl, Abtrennung des NaF u. f) Behandlung der verbleibenden NH_4Cl-Lsg. mit Kalk zwecks Gewinnung von in den Prozeß zurückgehendem NH_3, wobei abermals $CaCl_2$-Lauge abfällt, g) Umsetzung des unter b) u. e) anfallenden festen NaF in Ggw. von W. mit Kalk zu Ätznatron,

wobei festes CaF_2 anfällt, b) Rückführung des unter g) anfallenden festen CaF_2 u. der in Stufe d) entstehenden SiO_2 in die Stufe a) des Kreisprozesses unter Einführung von HCl u. NaCl. — 2. dad. gek., daß die Bldg. des Na_2SiF_6 aus SiO_2, CaF_2 u. NaCl in zwei Stufen vorgenommen wird, z. B. derart, daß zuerst aus CaF_2, SiO_2 u. HCl $CaSiF_6$ erzeugt u. dieses nach Trennung von ungel. SiO_2 u. ungel. CaF_2 mit NaCl umgesetzt wird. — 3. dad. gek., daß das von der Natronlauge getrennte, Ätzkalk enthaltende CaF_2 mit den salzsauren Ablaugen der Na_2SiF_6-Herst. behandelt u. dann erst in den Vorgang zurückgeführt wird. — 4. dad. gek., daß man aus den Salmiaklaugen von der NaF-Fällung durch Kühlen festen Salmiak abscheidet, während die Mutterlauge zur Absorption von SiF_4 verwendet wird. — 5. Erzeugung von $(NH_4)_2SiF_6$ nach 1. gek. durch Einwirkenlassen von SiF_4 auf Salmiaklsg. — 6. Erzeugung von $(NH_4)_2SiF_6$ nach 1. u. 5., dad. gek., daß man SiF_4 auf eine wss. Salmiaklsg. einwirken läßt u. kontinuierlich oder von Zeit zu Zeit so viel NH_3 in konz. Form zugibt, daß eben noch saure Rk. erhalten bleibt. (**D. R. P. 576 963** Kl. 12 l vom 16/11. 1926, ausg. 19/5. 1933.) Drews.

Bamag-Meguin A.-G., Berlin (Erfinder: **Friedrich Nessler**, Berlin-Baumschulenweg), *Trennung von durch Umsatz von Natriumchlorid mit Ammonnitrat erhaltenen Gemengen von Natriumnitrat und Ammonchlorid* gemäß D. R. P. 567 363, 1. dad. gek., daß die Salze mit der Mutterlauge in einem Ring im Kreislauf unter zum Schwebendhalten der Salze ausreichender Strömungsgeschwindigkeit einem oder mehreren gegen die Strömungsrichtung geneigten Sieben zugeführt werden, wobei die Neigung der Siebe zur Strömungsrichtung bei gegebener Strömungsgeschwindigkeit so groß gewählt wird, daß ein Absitzen von Nd. auf den das NH_4Cl hindurchlassenden Sieben vermieden wird. — 2. dad. gek., daß in den Kreislauf ein Absetzkasten für das vom $NaNO_3$ getrennte NH_4Cl mit Filtervorr. eingeschaltet wird. (**D. R. P. 573 627** Kl. 12 l vom 11/3. 1930, ausg. 16/5. 1933. **Zus. zu D. R. P. 567 363**; C. 1933. I. 1335.) Drews.

Texaco Salt Products Co., New York, übert. von: **Otto V. Martin**, Sand Springs, *Nicht hygroskopisches, calciumchloridhaltiges Produkt.* Die Oberfläche des $CaCl_2$-Hydrates wird mit CaO oder MgO o. dgl. überzogen, so daß sich eine nicht hygroskop. Schutzschicht bildet, die das Zusammenbacken des Prod. verhindert. Gegebenenfalls können auch $CaCO_3$ u. $MgCO_3$ Verwendung finden. Mit diesen Prodd. lassen sich nicht korrodierend wirkende Laugen für Kühlzwecke herstellen. (**A. P. 1 907 076** vom 28/8. 1930, ausg. 2/5. 1933.) Drews.

T. Watanabe, Kyoto (Erfinder: **Watanabe, Awazu, Oshima**), *Herstellung von Cuprooxyd.* Cuprochlorid wird mit einer geeigneten Menge W. u. einer geringen, zur Verhinderung der Hydrolyse ausreichenden Menge Säure versetzt u. bei hoher Temp. mit schwachbas. Stoffen ($CaCO_3$, Na-Acetat) vermischt. (**Japan. P. 98 909** vom 3/4. 1932, ausg. 6/1. 1933.) Buchert.

Elliotts & Australian Drug Ltd., Sidney (Erfinder: **Lionel Venn-Brown**), *Gewinnung von Cuprihydroxyd.* Metall. Cu wird in der leicht alkal. oder neutralen Lsg. eines Alkalisalzes der elektrolyt. Behandlung unterworfen. Zur Vermeidung der Red. wird die Lsg. während der Elektrolyse kräftig belüftet. (**Aust. P. 4910/1931** vom 12/11. 1931, ausg. 9/3. 1933.) Drews.

William George Waring, Webb City und **Guy Hull Waring**, Orongo, Missouri, *Gewinnung von Zinkoxyd*, besonders aus komplexen sulfid. oder arsenigen Erzen, u. Verf. zur Aufarbeitung des erhaltenen Oxyds. Die fein gemahlenen Erze werden in einen schachtförmigen Ofenraum eingetragen, der kurz über dem Boden Düsen zum Einführen von Primärluft u. darüber in einem Winkel von etwa 45° nach unten zu gerichtete Düsen zur Einführung von Sekundärluft besitzt. Oberhalb der Sekundärluftdüsen erfolgt die Eintragung des Erzes, das von den aufsteigenden Gasen kurze Zeit in der Schwebe gehalten wird. Die Austreibung des ZnO soll in diesem Zustand beginnen, so daß nur h., schon teilweise entzinktes Gut auf den Boden des Ofens fällt, wo die vollständige Entzinkung unter Schmelzen vor sich geht. Schlacke u. Stein werden abgestochen. Gemäß A. P. 1 879 834 soll das erhaltene ZnO mit einer Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$ unter Aufrechterhaltung eines Unterdruckes digeriert werden. Zn u. Cd gehen dabei in Lsg., während Pb ungel. zurückbleibt. Cd, sowie etwa vorhandenes Ag u. Cu werden aus der bleifreien Lsg. mit Zn auszementiert. As wird dabei als AsH_3 verflüchtigt. Die reine Zn enthaltende Lsg. wird erhitzt, wobei NH_3 u. CO_2 ausgetrieben werden, während Zn als bas. Carbonat ausfällt (vgl. auch A. P. 1 430 271; C. **1923**. II. 30). (**A. PP. 1 652 224** vom 4/6. 1925, ausg. 13/12. 1927, **1 879 834** vom 13/10. 1928, ausg. 27/9. 1932.) Geiszler.

VI. Glas. Keramik. Zement. Baustoffe.

John W. Romig, *Chemie gasförmiger Brennstoffe, die in keramischen Industrien verwendet werden.* Besprechung der Verbrennungseigg. von Generatorgas, Naturgas, blauem u. carburiertem Wassergas, Öldest.-Gas. (Ceram. Ind. **20**. 220—21. Mai 1933. New York.) Schuster.

C. J. Kinzie und **C. H. Commons**, *Zirkonglasuren für Tongeschirr.* Allgemeine Übersicht über Zirkonglasuren. (Brick Clay Rec. **82**. 132—33. April 1933.) Löffler.

Vielhaber, *Die Majolikaemaillierung.* Diskussion der verschiedenen Arbeitsverff. beim Majolikaemaillieren. (Emailwaren-Ind. **10**. 113—14. 6/4. 1933.) Löffler.

Berndt, *Über bleifreie Majolikaemails.* Die Hauptnachteile des bleihaltigen Majolikaemails sind die geringe Haltbarkeit gegen Atmosphärilien (Irisieren) u. die starke Vergiftungsgefahr beim Emaillieren bzw. bei Herst. des Emails. Der erste Fehler kann vermieden werden durch Ersatz von PbO durch BaO oder ZnO, der zweite nicht, da Ba u. Zn zwar weniger als Pb, aber immerhin giftig sind. (Glashütte **63**. 374—76. 29/5. 1933.) Löffler.

R. M. King, *Fluoride in Email.* Ausgehend von einem Grundglas von gleichen Teilen Feldspat, Sand u. Borax wurde der Einfluß steigender Zusätze von Flußspat, Kryolith, studiert. Den besten dieser Emails wurde stufenweise Soda u. Kalisalpeter zugesetzt. An Stelle der Zusätze wurden ohne besonderen Erfolg die eutekt. Gemische gesetzt. Die besten Emails werden in ihrer Zus. gegeben. (Ceram. Ind. **20**. 194—96. April 1933.) Löffler.

Rudolf Kahl, *Zinnoxyd als Trübungsmittel.* Das Ofenzinnoxyd neigt im Gegensatz zum Zerstäubungszinnoxyd stärker zur Agglomeratbldg. u. hat größere Teilchen. Die Best. der Teilchengröße im Sulfurimeter nach Chancel eignet sich nicht für den Vergleich verschieden hergestellter Prodd. Schüttelt man Zinnoxyd mit W. im Erlenmeyerkolben, so setzt sich das unvollkommen oxydierte Zinn oder Zinnoxydul zuerst ab u. kann von unten gesehen werden. Zerstäubungszinnoxyd enthält sehr viel weniger Zinn oder Oxydul als Ofenzinnoxyd. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email **41**. 267—69. 25/5. 1933.) Löffler.

—, *Zinnoxyd als Trübungsmittel.* Ofenzinnoxyd hatte ein geringeres Schüttgewicht als Zerstäubungszinnoxyd, nach dem Vermahlen mit W. waren die Schüttgewichte gleich. Die Korngröße von Ofenzinnoxyd war geringer als die von Zerstäubungszinnoxyd, wie sich unter dem Mikroskop u. im Sulfurimeter zeigte. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email **41**. 199—200. 20/4. 1933.) Löffler.

—, *Die Verwendung der Wärmeisolierung in der Glasindustrie.* Durch Herabsetzung der Strahlungsverluste der Glasöfen lassen sich nennenswerte Ersparnisse erzielen. Es wird auf die aus Kieselgur hergestellten Isoliersteine hingewiesen u. ihre Anwendung beschrieben. (Glashütte **63**. 337—40. 15/5. 1933.) Röll.

Fritz Ohl, *Beitrag zur Entwicklung des Sicherheitsglases.* Die n. Dreischichtengläser mit Celluloidzwischenschicht genügen bei sorgfältiger Herst. allen Ansprüchen. Immerhin können die neuen Sorten mit Polymerisations- u. Kondensationsprodd. als Zwischenschichten Vorteile bieten. Vf. bespricht die derzeitige Situation auf diesem Gebiet u. erwähnt auch das reine Hartglas u. die Fünffachverbundgläser. Zum Schluß werden die Ergebnisse von Verss. des Vf. mit anderen Zwischenschichtmaterialien (Vinylacetat + Nitrocellulose, Gelatine + Acetylcellulose, Acetylnitrocellulose, Cellulosebutyrat, Vinylacetat, Glycerinphthalsäureäthylester, Glykolphthalsäurekondensat) aufgeführt. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email **41**. 211—13. 27/4. 1933. Darmstadt.) Röll.

—, *Das nichtsplitternde Glas.* Über die Herst. von Verbundglas mit Nitrocellulosezwischenschicht. (Rev. gén. Matières plast. **9**. 77. Febr. 1933.) H. Schmidt.

Wilhelm Gumz, *Abwärmeverwertung und Abgasentstaubung bei Zementdrehöfen.* Für eine Drehofenanlage von 100 t Klinker Tagesleistung wird nachgewiesen, daß durch Abwärmeausnutzung u. Staubrückgewinnung hohe Ersparnisse erzielt werden können. Kühler, System Ljungström, werden beschrieben. (Zement **22**. 248—50. 11/5. 1933.) Elsner v. Gronow.

P. S. Roller, *Messung der Teilchengröße mit einem genauen Windsichter: Die Feinheit und Verteilung der Teilchengrößen von Portlandzement.* Ausführliche Mitt. über die C. **1932**. II. 2510 referierte Arbeit. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **32**. Part. II. 607—25. 1932. New Brunswick [N. J.], U. S. Bureau of Mines.) Skaliks.

H. Salmang und **H. E. Schwiete**, *Die Veränderung der Viscosität von Zementrohschlamm durch alkalische Zusätze.* (Nach Versuchen von **E. Zilg.**) (Vgl. C. **1933.** II. 109.) Bei Wasserglaszusatz tritt mit der Zeit des Abstehens Ansteifung ein. Das verschiedene Verh. von Rohmehlen ist vorwiegend auf verschiedenen Kalkgeh. zurückzuführen. Die Ansteifung von Rohschlamm „ohne Zusatz" mit der Zeit ist (bei Abwesenheit hydraul. Bestandteile) wohl auf eine Quellung des Tones zurückzuführen. Es wurden jedoch keine zeitlichen Veränderungen der Viscosität des mit der bestverflüssigenden Menge Soda versetzten Rohschlammes gefunden. (Zement **22.** 301—02. 1/6. 1933.) Elsner v. Gronow.

Fredrik Grimnes, *Skandinavische Zellstoffkochermörtel.* Die neuen skandinav. Zellstoffkochermörtel werden frei von Ca-Verbb., die man früher der Schnellbindigkeit halber zusetzte, hergestellt, wodurch eine hohe Säurefestigkeit erreicht wird; sie enthalten Bleiglätte. Große Elastizität der Mörtel ist wichtiger, als hohe Druckfestigkeit. Auf alkal. Beanspruchung sind die skandinav. Mörtel nicht eingerichtet, da sie speziell für die Sulfitzellstoffindustrie bestimmt sind. (Wbl. Papierfabrikat. **64.** 279—80. 22/4. 1933.) Elsner v. Gronow.

—, *Die Beeinflussung der Eigenschaften von Kalkmörtel durch Zuckerzusatz.* Die Löslichkeit von CaO in Zuckerlsgg. ist vielfach größer, als in reinem W. Aus diesen Lsgg. scheidet sich der Kalk in Form von schwer l. Tricalciumsaccharat aus, das eine gute Verkittung des Magerungssandes herbeiführt. Mörtel mit 1% Zuckerzusatz (gerechnet auf trockenes Mörtelgemisch) zeigten rund doppelt so hohe Biege-, Zug- u. Druckfestigkeiten, wie übliche Mörtel, die nach den „Leitsätzen für einheitliche Lieferung u. Prüfung von Baukalk" hergestellt waren. Der verwendete Kalk enthielt 90% CaO, 2% MgO u. 8% l. Silicate. — Die W.-Durchlässigkeit sinkt stark bei 1% Zuckerzusatz. (Tonind.-Ztg. **57.** 544—45. 12/6. 1933.) Elsner v. Gronow.

Alexander Kreidl, Wien, *Vorbereitung eiserner Rohwaren für Glasuren* durch Eintauchen in eine etwa 10%ig. Phosphorsäurelsg., wobei dieser Lsg. evtl. Salze des Co, Ni, Mn oder Cu zugesetzt werden, u. Trocknen bei etwa 225°. Anschließend erfolgt der Emailauftrag. (**Oe. P. 133 021** vom 30/6. 1925, ausg. 25/4. 1933.) Brauns.

Alexander Kreidl, Wien, *Verfahren zur Herstellung eines weißen Grundes für Eisenemails* durch Aufbringung von Salzen des Co oder Ni mit nicht flüchtigen Säuren, z. B. phosphorsaurem oder borsaurem Co bzw. anderen Verbb. des Co oder Ni in einer Phosphorsäurelsg. oder Pseudolsg. auf die Eisenoberfläche vor der Emaillierung. Andere brauchbare Verbb. des Co oder Ni sind kolloidale Oxyde bzw. Hydroxyde dieser Metalle. (**Oe. P. 133 025** vom 7/8. 1929, ausg. 25/4. 1933.) Brauns.

Ignaz Kreidl, Wien, *Verfahren zur Herstellung weißer Emails, besonders Eisenemails.* Die Rohware wird vor dem Emailauftrag in eine Salzlsg. eines oder mehrerer Haftmetalle (Co, Ni o. dgl.) getaucht, worauf die Fixierung der Schicht durch Erhitzen oder Glühen erfolgt. (**Oe. P. 133 147** vom 15/3. 1930, ausg. 10/5. 1933.) Brauns.

Alphonse E. Fellner, Belleville, U. S. A., *Übertragungsverfahren für Emailmassen nach Art des Tiefdrucks.* Eine Glasplatte wird mit einer Schicht Asphaltlack überzogen, dann werden die Muster eingeritzt u. mit HF geätzt. Nach Entfernen der Lackschicht wird die Tiefätzung mit einer M. aus gepulvertem Email u. Öl ausgestrichen, abgerakelt u. mittels einer elast. Kautschukwalze von der Glasplatte auf eine emaillierte Platte übertragen. Dann wird das Muster eingebrannt. Es gelingt so, die feinsten Linien zu übertragen. (**A. P. 1 907 771** vom 18/3. 1931, ausg. 9/5. 1933.) Brauns.

Toledo Porcelain Enamel Products Co., übert. von: **Howard B. Lind**, Toledo, U. S. A., *Herstellung von Dekorationen, Buchstaben usw. auf Emailflächen.* Die glasartige Fläche wird mittels einer Gewebeschablone an den durchlässigen Stellen der Schablone mit einer M. aus feingepulverten Rohstoffen für den Schmelzfluß angerieben, mit Öl bedeckt u. dann gebrannt. Evtl. wird der Gegenstand zur Vermeidung des doppelten Brennens mit Fritte, die mit W. angerieben ist, bedeckt, dann wie oben verziert, schließlich werden beide Schichten gemeinsam gebrannt. (**A. P. 1 905 565** vom 22/10. 1929, ausg. 25/4. 1933.) Brauns.

Rockwell Silver Co., übert. von: **Edward H. Schiffer**, Meriden, U. S. A., *Verzierungsverfahren.* Auf Glas o. dgl. Gegenständen wird elektrolyt. ein durchbrochenes Silbermuster niedergeschlagen, dann wird eine Grundschicht aus mit Terpentin verd. Leinöl u. darüber ein mit Pigment versetzter Emaillack aufgetragen. Die hochliegenden Stellen werden mit einer Schleifscheibe entfernt. Es entsteht eine filigranartig mit Metallflächen durchsetzte schöngefärbte Oberfläche. (**A. P. 1 908 061** vom 9/5. 1931, ausg. 9/5. 1933.) Brauns.

Mikael Vogel-Jørgensen, Kopenhagen, *Brennen von Zement, Kalk, Erz o. dgl.* in Drehöfen, dad. gek., daß an gewissen Stellen des Ofens die Verbrennungsprodd. zum Durchströmen einer Schicht des Brenngutes gebracht werden. — Auf diese Weise wird die Wärme der Verbrennungsprodd. ausgenutzt. Die zur Durchführung des Verf. geeignete Vorr. wird näher beschrieben. (Hierzu vgl. Schwed. P. 70 943; C. **1933**. I. 2298.) (**Dän. P. 43 597** vom 26/10. 1929, ausg. 19/1. 1931.) Drews.

United States Gypsum Comp., Chicago, V. St. A., übert. von: **Fred J. Gough**, Fort Dodge, *Ofen zum Brennen von Gips.* Der Ofen soll statt des üblichen Brennens einzelner Chargen den kontinuierlichen Betrieb ermöglichen. Er besteht aus zwei konzentr. Zylindern, unter denen sich die Feuerung befindet. Dem kleineren, mit Rührarmen am Außenrand versehenen Zylinder wird das Material von oben zugeführt. Es wird durch eine Transportschnecke, die im Innern des in Drehung zu versetzenden kleinen Zylinders feststehend angeordnet ist, nach abwärts befördert u. tritt am unteren Ende in den feststehenden großen Zylinder über, aus dem das gebrannte Material oben fortlaufend abgeführt wird. Gegebenenfalls wird noch ein zweiter befeuerter Kessel nachgeschaltet, den das Material unter fortwährendem Durchrühren in der Richtung von oben nach unten passiert. (**A. P. 1 905 089** vom 18/11. 1929, ausg. 25/4. 1933.) Heinrichs.

Jean-Charles Seailles, Frankreich, *Gipsbaukörper von hoher Festigkeit.* Der Gips wird mit h. W. angemacht, dessen Temp. 35° übersteigt, am vorteilhaftesten zwischen 50 u. 100° liegt u. sogar 100° unter Luftabschluß übersteigen kann. Das W. enthält Beimengungen, die geeignet sind, es bas. wirksam zu machen. Als solche Beimengungen kommen in Frage: Kalk, Magnesia, Zemente. (**F. P. 41 705** vom 21/11. 1931, ausg. 29/3. 1933. **Zus. zu F. P. 730 011; C. 1932. II. 3290.**) Heinrichs.

Sven Ludvig Alexander Oden, Stockholm, **Donovan Ragnar Efraim Werner** und **Stig Giertz-Hedström**, Djursholm, Schweden, *Herstellung von porösen Mörtelmassen* durch Vermahlen von Zementklinkern, Gips u. Asche oder Schlacke von Kohlen oder Koks. (Vgl. F. P. 633197; C. **1928**. I. 2289.) (**Can. P. 300 261** vom 19/7. 1929, ausg. 20/5. 1930.) M. F. Müller.

Hermann Plauson, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung von farbigen Putzmörteln* nach Pat. 543894, dad. gek., daß kolloidal verteilbare Kieselsäuregele in Pulverform oder Stoffe, welche Kieselsäuregel enthalten (z. B. Aquagel, Bentonit u. Zeolith), in hochsd. ein- oder mehrwertigen Alkoholen, Poly- oder Amidoglykolen oder mehr oder weniger aceton- oder wasserlöslichen Glykol- oder Alkoholestern ohne oder unter Zusatz kleiner, die Menge des Glykols usw. nicht überschreitender Mengen W. aufgequollen u. dann durch Schlagen, Reiben oder Kollern auf beliebige Farbstoffe in trockener Pulverform niedergeschlagen werden, worauf das so entstandene Kieselsäurefarbpulver zwecks Herst. farbiger Putzmörtel zu Zement u./oder Kalk zugemischt wird. — Rührbottiche, Kolloidmühlen, Zentrifugen, Trockenapp. usw. werden nicht benötigt, die Gefahr des Ausblühens besteht nicht. Durch einen Zusatz von 0,5 bis 1% Wollfett oder Fettsäuren oder Glycerinester wird die Abdunstung der verwendeten Alkohole, Glykole usw. stark vermindert u. eine erhöhte W.-Beständigkeit des Endprod. erzielt. (**D. R. P. 576 766** Kl. 80b vom 28/6. 1932, ausg. 17/5. 1933. **Zus. zu D. R. P. 543 894; C. 1932. I. 2220.**) Heinrichs.

Hans Kühl und Hans Berchem, Die Reaktion zwischen Tonerdezement u. Wasser, e. Beitr. zur Erhärtungstheorie. Berlin: Zementverl. 1932. (40 S.) 8°. = Mitteilungen aus d. Zementtechn. Inst. d. Techn. Hochschule Berlin. 39. nn M. 1.—.

VII. Agrikulturchemie. Düngemittel. Boden.

K. Schmalfuß, *Zur Kalifrage.* Zusammenfassung über die Bedeutung des Kaliums als Pflanzennährstoff u. die sich daraus ergebenden prakt. Folgerungen. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **28**. 330—35. 1933.) W. Schultze.

A. Stöckli, *Kompostierungs- und Düngeversuche mit gebrannten Obsttrestern.* Kompostierung von Trester aus der Branntweingewinnung unter Zusatz von $Ca(OH)_2$, Rohphosphat u. $(NH_4)_2SO_4$. In den ersten 7 Wochen traten infolge Sauerstoffmangels nur geringe Gärverluste auf, die am höchsten bei der $(NH_4)_2SO_4$-Probe u. außerordentlich niedrig bei der $Ca(OH)_2$-Probe ausfielen. Nach 16-monatiger Lagerung u. erfolgter Durchlüftung trat bei allen Proben ein Verlust von mehr als 50% an organ. Substanz auf. In der ersten Gärperiode waren infolge der Tätigkeit N-bindender

Mikroben N-Gewinne bis zu 51% (Rohphosphat) zu verzeichnen, die bei längerer Lagerung größtenteils wieder verloren gingen. Das C: N-Verhältnis, welches im Anfang 50: 1 ausmachte, lag nach 16-monatiger Gärung zwischen 14: 1 bis 19: 1. Topfverss. mit Mais ergaben bei Verwendung eines nur 4 Monate kompostierten Produktes erhebliche Ertragsdepressionen, während später die Nachkulturen erhebliche Mehrerträge lieferten. Ein 16 Monate gelagertes Prod. lieferte von vornherein Mehrerträge u. verhielt sich in der Düngewrkg. wie gut gelagerter Stalldung. Das zugesetzte Rohphosphat wurde durch die Kompostierung nicht löslicher gemacht. (Landwirtsch. Jb. Schweiz **47**. 214—47. 1933. Eidg. landw. Versuchsanstalt Oerlikon.) W. Schultze.

R. Gagarin, *Über die Wirkung von Kohlenpräparaten auf das Pflanzenwachstum.* Wachstumsverss. in Lsgg. zu denen folgende Braunkohlenpräparate benutzt wurden: 1. Nitrohuminsäure, dargestellt durch Behandlung von Braunkohle mit HNO_3; 2. nitrohuminsaures Ammonium; 3. entaschte Braunkohle, dargestellt durch Behandlung der Braunkohle mit HCl, u. die dabei anfallende Mineralsubstanz; 4. Schwelkoks, dargestellt durch Verschwelung der Braunkohle; 5. Gemische dieser Präparate untereinander, die teilweise noch mit NH_3 abgesättigt werden. Zu den Verss. wurden benutzt Senf, Salat, Tomate, Bohne, Asparagus, Coleus, Lein u. a. m. Aufzucht in Sachsscher Nährlsg. Die Präparate wirkten von Pflanze zu Pflanze verschieden. Am besten bewährten sich in den meisten Fällen die Kombinationen aus entaschter Kohle, Mineralsubstanz u. NH_3, sowie die Schwelkokspräparate in Kombination mit Mineralsubstanz u. NH_3. In einer 2-monatigen Versuchsdauer konnte bei Tomaten das Grundgewicht bis auf das 8-fache gesteigert werden, bei Salat bis auf das 18-fache gegenüber der Kontrollprobe. (Gas- u. Wasserfach **76**. 137—38. 4/3. 1933. Aachen, Chem.-techn. Inst. d. Hochschule.) W. Schultze.

A. W. Blair und **A. L. Prince**, *Der Einfluß von organischer Substanz auf den Ernteertrag, das Kohlenstoff-Stickstoff-Verhältnis und die Nitratbildung im Boden.* 8-jährige Wachstumsverss. mit Sojabohnen, Gerste u. Hafer in Zylindern, denen alljährlich fein gehäckseltes Roggenstroh in Mengen von 1, 2, 4 u. 8 t pro acre zugesetzt wurden. Bei zunehmender Strohdüngung gingen die Erträge der Nichtleguminosen zurück, während die Erträge an Sojabohnen konstant blieben. Die 8-jährige Strohdüngung beeinflußte die Zus. des Bodens erheblich. Der Geh. des Bodens an Gesamt-N u. Gesamt-C stieg an, während das C: N-Verhältnis größer wurde. Wurde in einem Jahre die Strohdüngung ausgesetzt, so traten sofort Ertragssteigerungen auf, welche in den Zylindern am größten waren, die im Jahr zuvor die größte Strohgabe erhalten hatten. Zusätze von $NaNO_3$ bewirkten jedesmal bedeutende Ertragssteigerungen. Die reine Strohdüngung bewirkt innerhalb der Versuchsperiode ein langsames Absinken der p_H-Werte. (Soil Sci. **35**. 209—20. März 1933. New Jersey Agricultural Experiment Station.) W. Schultze.

H. Pallmann, *Die Bodentypen der Schweiz.* Die Entstehung der wichtigsten Schweizer Bodentypen aus dem Urgestein unter dem Einfluß der in den verschiedenen Gegenden vorherrschenden klimat. Bedingungen wird besprochen. (Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **24**. 8—20. 1933. Zürich, Agrikulturchem. Lab. d. Eidg. Techn. Hochschule.) W. Schultze.

Fr. Weis, *Einige Untersuchungen über isländische Bodentypen.* (Kong. Veterinaer-Landsbohejskole Aarskr. **1933**. 1—18. [Orig.: engl.].) W. Schultze.

K. Gedroiz, *Der absorbierende Bodenkomplex und seine agronomische Bedeutung.* Es wird die Art der Austauschvorgänge im Boden beschrieben u. auf die Bedeutung, welche das Mg hierbei spielt, hingewiesen. (Ann. agronom. **3**. 172—83. März/April 1933.) W. Schultze.

Ladislav Smolik, *Beitrag zum Chemismus des Mangans im Boden.* Verschiedene angefeuchtete Podsolböden wurden in Flaschen luftdicht verschlossen u. längere Zeit im Dunkeln aufbewahrt. Die austauschfähige Mn-Menge stieg hierdurch an, ebenso der p_H-Wert (um 0,6—0,8 Einheiten). Vf. ist der Ansicht, daß das Mn eine aktivere Base als Ca, Mg, K u. Na darstellt. (Věstník československ. Akad. Zemědělské **9**. 134—37. 1933. Brno, Landw. Versuchsstation.) W. Schultze.

E. B. Davies, *Bericht über eine neue Klasseneinteilung der Bodentypen.* Die Klasseneinteilung nach der mechan. Bodenanalyse wird erweitert. Neben der Bezeichnung „sandiger Lehm" wird der Ausdruck „lehmiger Schluff" (loamy silt) festgesetzt. (New Zealand J. Sci. Technol. **14**. 255—56. Febr. 1933.) W. Schultze.

Eisen- und Stahl-Akt.-Ges., Hermann Kaserer und **Otto Böhm**, Wien, *Verfahren zur Herstellung eines sauren Düngemittels aus hochmanganhaltiger Martinschlacke*, die außer mit Rohphosphat auch mit Kieselsäure oder sauren Silicaten in der Hitze aufbereitet wird, dad. gek., daß der Schmelze natürlich vorkommende Kieselsäure o. dgl. zugesetzt wird, u. zwar in solcher Menge, daß das sich ergebende saure Glühphosphat neben etwa 5—12% Manganoxyd u. etwa 8—16% Phosphorsäure SiO_2 enthält u. der betriebsmäßig vorhandene Normalgeh. an SiO_2 um etwa 8—16% überschritten wird. Nach Zerkleinerung können dem Glühphosphat noch Kalkstickstoff oder W. oder hygroskop. Stoffe, wie Chlorcalcium, in geringer Menge zugesetzt werden. (**Oe. P. 132 994** vom 4/8. 1930, ausg. 25/4. 1933.) Karst.

Oberphos Co., übert. von: **Beverly Ober** und **Edward H. Wight**, Baltimore, *Phosphatdüngemittel*. Das Rohphosphat wird durch Aufschluß in eine l. Form überführt u. dann bei Unterdruck in einem drehbaren Autoklaven mit NH_3 behandelt u. abgekühlt, wodurch die freie Säure neutralisiert u. ein hochwertiges Düngesalz erzielt wird. (**A. P. 1 907 438** vom 20/8. 1929, ausg. 9/5. 1933.) Grote.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Max Moldenhauer, *Das Seigern als metallurgische Operation und seine Hilfsmittel*. Ausschmelzen von Zink aus Zinkaschen, u. Weißmetallen aus vermengten Weißmetall- u. Rotgußspänen. Systematik der reinen Seigervorgänge. Apparatur u. Arbeitsgang des Seigerns. Einführung von Elektroseigeröfen. Behandlung verschiedener Typen seigerungsfähiger Legierungen, z. B. System Pb-Sn, Pb-Ag, Pb-Sb u. Pb-Sb-Sn. Mischzinnprozeß. Ausbringen bei verschiedenen Entmischungsprozessen. Kopulationsverff.: Entantimonierung von Weißmetallen durch Na, Entwismutierung von Pb durch Ca, Entarsenierung von Legierungen, Parker-Prozeß. (Metall u. Erz **30** ([N. F.] 21). 81—84. 103—12. März 1933.) Niklas.

Peter Bardenheuer und **Richard Müller**, *Über die metallische Diffusion in Eisen im festen Zustand aus aufgespritzten Schichten*. Es wird über die Zementation des Eisens mit verschiedenen Metallen u. Legierungen, die in Pulverform nach dem Metallspritzverf. aufgetragen werden, berichtet. Folgende Metalle bzw. Legierungen werden untersucht: Ni, Cr, Gemische von Cr u. Ni, Cr u. Al, Ni u. Al, Ni u. Si, sowie Legierungen von Cr u. Si, Cr u. Ni, Cr, Ni u. Al, Cr u. Al. Es zeigt sich, daß Ni sehr schlecht, Cr dagegen gut diffundiert. Die Gemische von Cr u. Ni, ferner Ni u. Si diffundieren gut, während Al auf die Diffusion dieser Metalle hindernd einwirkt. Das Al diffundiert zwar sehr schnell, aber nur in geringen Mengen. Die Legierungen verhalten sich wie die Gemische, auch hier wirkt Al hemmend auf die Diffusion. Weiterhin zeigt sich, daß durch das Spritzverf. ein nachteiliger Einfluß durch die in die Schicht gebrachten Oxyde auftritt. Die bei den Verss. auftretenden Verdampfungserscheinungen werden verfolgt u. durch das Auftreten eines Gleichgewichtes zwischen Metalldampfgemisch u. Eisenoberfläche erklärt. Es wird die Auffassung vertreten, daß bei jeder metall. Diffusion im festen Zustand die Dampfphase eine maßgebende Rolle spielt. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf **14**. 295—305. 1932.) Edens.

W. F. Holbrook, C. C. Furnas und **T. L. Joseph**, *Über die Diffusion des Schwefels, Mangans, Phosphors, Siliciums und Kohlenstoffs im geschmolzenen Eisen*. Es werden Kurven aufgestellt für die S-, Mn-, P-, Si- bzw. C-Konz. eines Eisenbades in Abhängigkeit von der Entfernung von der Berührungsstelle zwischen Eisenbad u. dem entsprechenden diffundierenden Stoff. Außerdem werden die Diffusionskonstanten der untersuchten Stoffe für verschiedene Tempp. ermittelt. Es zeigt sich, daß die Diffusionsgeschwindigkeit zu Anfang des Vers. wesentlich größer ist als am Ende. Anscheinend folgt der Diffusionsvorgang denselben Gesetzen wie die Wärmeleitung in einem isolierten Eisenstab. Aus den Verss. ergibt sich, daß bei metallurg. Prozessen, bei denen eine Diffusion von S, Mn, P, Si oder C in einem geschmolzenen Eisenbad eine Rolle spielt, für eine genügende Bewegung des Bades Sorge getragen werden muß, um eine vollkommene Diffusion zu erzielen. (Ind. Engng. Chem. **24**. 993—98. Sept. 1932. Minneapolis, Minn., North Central Exp. Stat., U. S. Bur. Mines.) Ed.

W. D. Jones, *Über subkrystalline Gefügeerscheinungen im Ferrit*. An Hand der einschlägigen Literatur, wobei insbesondere auf die Arbeit von Bannister, Jones (vgl. C. **1931**. II. 3383) Bezug genommen wird, werden die Ansichten über die Erscheinung der α-Änderung krit. besprochen. (Metallurgist **1933**. 8—11. Beilage zu Engineer. Febr.) Edens.

J. H. G. Monypenny, *Schmiede- und Walztemperaturen für Stahl.* Durch Anwendung erhöhter Tempp. läßt sich Stahl zwar besser schmieden oder walzen; infolge der dabei auftretenden Kornvergröberung werden aber die mechan. Eigg. verschlechtert. Wie diese Schwierigkeiten durch geeignete Wahl der Verarbeitungstemp. behoben werden können, wird im einzelnen erörtert. (Metallurgia **7**. 147—50. März 1933.) EDENS.

Edgar Collins Bain, *Faktoren, welche die spezifische Härtbarkeit von Stählen beeinflussen.* Die Härtbarkeit eines Stahles hängt von der tatsächlichen Geschwindigkeit ab, mit der der Austenit bei der betreffenden Temp. sich in feinen Perlit umwandelt. Die Temp., bei der die Umwandlungsgeschwindigkeit am größten ist, hängt von der Zus. des Stahles ab; dabei bestimmt diese maximale Umwandlungsgeschwindigkeit im Temp.-Gebiet um 500° die krit. Abkühlungsgeschwindigkeit, die zum Härten des Stahles erreicht werden muß. Die maximale Umwandlungsgeschwindigkeit des Austenits wird in erster Linie durch die chem. Zus. des Materials beeinflußt. Mn, Cr, Ni, Si u. Al verzögern die Umwandlung des Austenits in Perlit u. begünstigen daher eine durchgehende Härtung u. zwar in abnehmendem Maße in der angegebenen Reihenfolge. W, Co, Mo, V u. vielleicht O_2 dagegen neigen dazu, die Härtetiefe zu verringern. In zweiter Linie wird die Austenitumwandlung auch durch die Korngröße des Austenits beeinflußt. — Je feiner das Korn, um so schneller findet die Umwandlung in feinkörnigen Perlit statt, um so geringer ist die Härtbarkeit des Stahles. Diese außerordentlich einflußreiche Variable, Korngröße, ist nach Ansicht des Vfs. abhängig von dem Vorhandensein feinverteilter Einschlüsse, wie Al- oder V-Oxyde oder auch SiO_2 bzw. Silicate, die das Kornwachstum verhindern. (Trans. Amer. Soc. Steel Treat. **20**. 385—428; Metal Progr. **22**. Nr. 5. 17—21. 62. 1932. Kearny, N. Y., U. S. Steel Corp.) EDENS.

S. L. Smith und **J. V. Howard**, *Über die Erholung der proportionalen (elastischen) Dehnung bei überbeanspruchtem Stahl.* An unlegierten C-Stählen mit 0,10—0,85% C, sowie an ähnlichen Stählen mit höherem P-Geh. (0,1 anstatt 0,03%), ferner an einem niedriggekohlten Ni-Einsatzstahl, einem 3%ig. Ni-Stahl u. einigen Cr-Ni-Stählen werden Unterss. durchgeführt, um festzustellen, inwieweit diese Stähle nach einer starken Überbeanspruchung „erholungsfähig" sind, d. h. inwieweit die elast. Dehnung nach einer Entlastung wieder verschwindet. Es zeigt sich, daß die Erholungsfähigkeit von der chem. Zus. u. der Wärmebehandlung des Materials abhängt. Die einzelnen Ergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **137**. 519—30. 1/9. 1932.) EDENS.

—, *Die Verwendung nichtrostender Stähle in einem chemischen Betrieb. Über die Vermeidung der Korrosion und die Verminderung der Unterhaltskosten.* (Chem. Age **28**. 235—36. 18/3. 1933.) EDENS.

E. Houdremont und **H. Kallen**, *Neuere Entwicklung auf dem Edelstahlgebiet.* Ein zusammenfassender Bericht über die Wrkg. verschiedener Legierungselemente auf die Eigg. von Werkzeugstählen, Konstruktionsstählen u. von Stählen mit besonderen chem. u. physikal. Eigg. Weiterhin wird über die Verwendung legierter Stähle für Werkzeuge u. über die Verwendung von Hartmetallen als Schneidmetall, ferner über die Eignung schwachlegierter Konstruktionsstähle für Teile geringerer Abmessung kurz berichtet. (Z. Ver. dtsch. Ing. **77**. 191—95. 25/2. 1933. Essen.) EDENS.

Jacques Desgranges, *Ein neues Flugzeugkonstruktionsmaterial. Der geschweißte nichtrostende Stahl.* Verff., Oberflächen insbesondere von Al u. seinen Legierungen korrosionsbeständig zu machen, beruhen auf der Elektrolyse mit Kohlekathoden in Chromsäurelsgg. Bei der Protalisation wird das Metall in eine kochende Lsg. von Chromaten, Manganaten oder Molybdaten getaucht, der eine geringe Menge von Alkalicarbonaten oder Tartraten zugegeben wird. Ein neues Verf. ermöglicht das elektr. Schweißen des rostfreien Stahles 18—8, der bereits zum Bau von kleinen Seeflugzeugen Verwendung gefunden hat. (Nature, Paris **1933**. I. 414—16. 1/5. 1933.) NIKLAS.

Kôtarô Honda, *Eine neue Legierung, „Stainless-Invar".* In Anlehnung an die bisher entwickelten „Invar"-Legierungen wird über eine neue Legierung mit 36,5% Fe, 54,5% Co u. 9% Cr berichtet, die einen sehr niedrigen linearen Ausdehnungskoeff., nämlich unter 10^{-7}, besitzt, u. außerdem äußerst korrosionsbeständig ist. (Nature, London **131**. 587. 22/4. 1933. Sendai, Japan, Res. Inst. Iron Steel & other Metals.) EDENS.

Stanley Robson, *Metalloxyde und Verwendung von Zink.* Geschichte der Zinkverhüttung u. Beschreibung der in der Zinkmetallurgie verwendeten Ofentypen, wie Röst- u. Destillieröfen. Es werden die stehenden Muffeln von ROITZHEIM-REMY u. BINON u. GRANDFILS behandelt, sowie das Verf. der New Jersey Zinc. Co.

mit ihrem besonderen Ofentyp mit besonders großen vertikalen Retorten. Verf. der Zinkelektrolyse u. der geschmolzenen Chloridelektrolyse. Zinkproduktion u. Preise. Verwendung von Zink als Schutzüberzug, durch das Sherardizieren oder Aufspritzen. Zinkreiche Legierungen. (Metal Ind., London **42**. 369—72. 397—400. 421—24. 475 bis 478. 7/4. 1933.) Niklas.

Holtmann, *Eine neue Destillationszinkhütte in Sibirien.* Beschreibung der Einrichtung der Zinkhütte in Bjelowo mit einer projektierten Jahreserzeugung von 13 000 t Zn. Behandelt wird die Erzbasis der Hütte, Transport u. Lagerung der Roherze, Röstung u. zwar doppelte Rostung nach dem Rigg-Patent, Mischanlage, Mufflerie, Dest.- u. Generatorenanlage, Energieversorgung u. Nebenbetriebe. (Metall u. Erz **30**. 141—50. April 1933.) Niklas.

N. P. Allen, *Verteilung von Undichtigkeiten in Kupferblöcken.* Verss. über die Verteilung von porösen Stellen innerhalb von Blöcken aus reinem, desoxydiertem Cu, As-Cu, Cd-Cu u. As-Cu, das unter Druck gegossen wurde. Die Porosität der Blöcke wurde durch Best. der D. aus den verschiedenen Teilen der Blöcke festgelegt. (Metal Ind., London **42**. 417—20. 443—46. 21/4. 1933.) Niklas.

J. Arnott, *Neue Anforderungen für Bronzeguß.* An Bronzelegierungen werden neuerdings erhöhte Anforderungen an Festigkeit u. Temp.-Beständigkeit gestellt, die durch Zulegierung von Ni u. Si u. durch Wahl von Legierungen des Moneltyps mit Si-Zusätzen zu erreichen sind. Von Leichtmetallegierungen sind die R. R.-Legierungen u. Biomatiklegierungen gut eingeführt. (Foundry Trade J. **48**. 27—28. 12/1. 1933.) Nikl.

M. H. Medwedeff, *Einfluß von Härte, Zähigkeit und Korngröße auf die Verarbeitbarkeit von Messingblech.* Zus. von Messing u. Festigkeitseigg. die für das Tiefziehen von Blechen notwendig sind. Festlegung der Rockwell-Härte für die in der Praxis üblichen Härtebezeichnungen von Blechen. Beziehung zwischen Korngröße u. Tiefziehfähigkeit u. Festlegung der Korngrößenbezeichnung. Neusilber u. bleihaltiges Messing sind gleichfalls geeignet für das Tiefziehen. (Metal Progr. **23**. Nr. 2. 18—22. Febr. 1933.) Niklas.

Roger Vène, *Der Aufschwung der Anwendung von Nickel und seinen Legierungen.* (Nature, Paris **1933**. I. 403—06. 444—48. 15/5.) Niklas.

Ch. Taillandier, *Beitrag zum Studium der Aluminium-Eisen-Chromlegierungen.* Nach einer kurzen Besprechung der bisherigen Arbeiten über das System Al-Fe-Cr wird über Verss. mit Al-Legierungen mit Fe-Gehh. bis 4,18% u. Cr-Gehh. bis 2,29% berichtet. Die Verss. erstrecken sich auf die Best. der Liquidus- u. Solidusflächen, ferner auf dilatometr. Unterss., auf Beitst. der Änderung der elektr. Leitfähigkeit, sowie auf die Ermittlung der D., des Gefügeaufbaues u. der mechan. Eigg. der untersuchten Legierungen. Es wird ein ternäres Eutektikum bei 1% Fe u. 2% Cr bei 640° gefunden; ferner zeigt sich, daß der Ausdehnungskoeff. mit steigendem Fe- u. Cr-Geh. abnimmt. Weiterhin ergibt sich aus den Unterss., daß in dem binären System Al-Fe ein Eutektikum bei rund 2% Fe vorhanden ist, ferner daß eine 2. Modifikation des Al bei 560° nicht existiert, sondern daß eine solche beobachtete Umwandlung auf die Ggw. von Si als Verunreinigung zurückzuführen ist. Aus den Beitst. der elektr. Leitfähigkeit geht die Existenz eines Gebietes ternärer Mischkrystalle, allerdings geringer Ausdehnung, hervor. Die Zerreißbarkeit u. Zähigkeit von Al wird durch 2—2,5% Fe u. Cr verbessert. (Rev. Métallurgie **29**. 315—25. 348—56. 1932.) Edens.

R. de Fleury, *Das Magnesium. Schmelzen — Vergießen — Weiterverarbeitung — Verwendung.* Zusammenfassende Betrachtungen. (Rev. Métallurgie **29**. 341—46. 1932.) Edens.

Karl Becker, *Entwicklung, Leistung und Patentlage der einzelnen Hartmetalle.* Histor. Entw. der Hartmetalle aus den Schnellstählen über die Stellite zu den heutigen Sinterprodd. aus Carbiden hochschmelzender Metalle mit niedrigerschmelzenden Hilfsmetallen an Hand des deutschen u. ausländ. Patentschrifttums unter besonderer Berücksichtigung von Widia als erstem wirklichem Sinterhartmetall. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **12**. 64—65. 77—78. 1933; Metallbörse **23**. 574—75.) Alterth.

Paul D. Merica, *Härten von Metallen durch Alterung.* (Vgl. C. **1933**. I. 668.) Die Erkenntnis über die Möglichkeit, Metalle durch Alterung zu härten, hat sich in den letzten Jahren sehr erheblich erweitert. Die histor. Entw. der Theorien über die Metallhärtung wird am Schulbeispiel des Duralumins erörtert. Die heute gültige Anschauung besagt, daß Al—Cu-Legierungen bei höherer Temp. durch krystalline Ausscheidung von $CuAl_2$, Al—Mg—Si-Legierungen bei gewöhnlicher Temp. durch vielleicht krystalline Ausscheidung von Mg_2Si härten. Unter 150° härten Al—Cu-

Legierungen u. wahrscheinlich alle übersättigten Lsgg. keinesfalls durch Ausscheidung des in Lsg. befindlichen Bestandteiles, sondern durch strukturelle Veränderung. Besprechung der möglichen strukturellen Veränderungen — Atomkerne. Besonderheiten bei der Alterung. Erläuterungen anderer Legierungen. Cu mit 2,5% Be, Ag mit 8% Cu, Ni mit mehr als 5% Cu, Cu mit 1—10% Ni, Zn—Al, Au—Cu. Im Zusammenhange wird der Einfluß der Zus. einer Legierung auf die verschiedenen physikal. Eigg. bei der Härtung durch Alterung erläutert. Einige der besprochenen Legierungen behalten ihre Festigkeit auch bei erhöhter Temp. Möglichkeiten, die Alterung zu beschleunigen u. zu verzögern. (Aciers spéc. Mét., Alliages **8** (9) 19—30. 50—61. Febr. 1933.) Zapp.

N. P. Inglis und **G. F. Lake**, *Korrosions-Ermüdungsversuche bei nitrierten und nickelverkleideten Stahlen in Flußwasser des Teesflusses.* (Vgl. C. **1932**. I. 3223.) An einem Ni-verkleideten Stahl mit 0,20% C, ferner an einem nitrierten Stahl mit 1,58% Cr, 0,87% Al, 0,33% Mo, 0,26% C, sowie an einem in einem Cyanbad einsatzgehärteten Stahl werden Ermüdungsverss. bei gleichzeitiger Korrosion durch Teesflußwasser durchgeführt. Es zeigt sich, daß der Ni-verkleidete Stahl, wahrscheinlich infolge der Spannungen in der Ni-Verkleidung, sehr leicht zu Korrosionsermüdung neigt, während der nitrierte Stahl außerordentlich hohe Dauerfestigkeiten bei gleichzeitiger Korrosion aufweist. Auch der einsatzgehärtete Stahl besitzt gute Eigg.; letztere Verss. werden noch fortgeführt. Bruch- u. Gefügeunterss. ergänzen die Verss. (Trans. Faraday Soc. **28**. 715—21. 1932.) Edens.

A. R. Lee, *Der Einfluß des Sauerstoffdruckes auf die Korrosion des Stahles.* An einem Stahl mit 0,13% C werden Korrosions-Zeitkurven für eine $^1/_{10}$-n. KCl-Lsg. bei 25° u. bei O_2-Drucken von 1—25 at aufgestellt. Es zeigt sich, daß für O_2-Drucke bis 20 at die Korrosions-Zeitkurven geradlinig verlaufen; bei Drucken über 20 at nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit mit der Zeit ab. Mit zunehmendem O_2-Druck nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit zu, u. zwar bei 1—5 at in stärkerem Maße als die Druckzunahme, bei 5—20 at proportional der Druckzunahme; oberhalb 20 at strebt die Korrosionsgeschwindigkeit einem konstanten Werte zu. Bei einer $^1/_{10\,000}$-n. KCl-Lsg. wird die Korrosionsgeschwindigkeit durch Druckzunahme über 1 at nicht erhöht. Bei allen Verss. zeigt sich keine Andeutung, daß durch den erhöhten O_2-Druck Passivitätserscheinungen hervorgerufen werden. Zum Schluß wird vorgeschlagen, beschleunigte Korrosionsprüfungen durch Anwendung erhöhter O_2-Drucke durchzuführen. (Trans. Faraday Soc. **28**. 707—15. 1932.) Edens.

A. R. Lee, *Der Einfluß des Sauerstoffdruckes auf die Korrosion des Stahles. Entgegnung auf die Diskussion von U. R. Evans und C. W. Borgmann.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Befund der Unterss. von Evans u. Borgmann (C. **1932**. II. 1351) steht im Widerspruch zu den Verss. des Vfs., welcher fand, daß bei Stahlproben, welche in einem Thermostaten halb in KCl-Lsg. 2 Tage lang eingetaucht waren, das angegriffene Gebiet bei O_2 50% größer ist als bei gereinigter Luft. (Trans. Faraday Soc. **28**. 825—26. Dez. 1932.) Aschermann.

Kurt Adloff, *Der Innenangriff von Wasserleitungsrohren.* (Vgl. C. **1933**. I. 2164.) Unter den verschiedenen Arten der Korrosion von Wasserleitungsrohren sind im allgemeinen zu unterscheiden: die Selbstkorrosion, die Berührungskorrosion u. die Korrosion durch Fremderreger. Am häufigsten treten die beiden ersten Arten der Korrosion auf, während die durch Fremderregung im wesentlichen auf äußere Umstände zurückzuführen ist. Von Einfluß auf die Korrosionsgeschwindigkeit ist die Strömungsgeschwindigkeit des W., indem bei sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten eine Abschwächung oder gar Unterbindung der Korrosion erfolgen kann. Dann muß festgestellt werden, ob das W. freie CO_2 enthält u. ob der O auch günstigen Zutritt zu den Stellen der Korrosion hat. Die Abwesenheit von Salzen wirkt fördernd auf den Angriff, da der Salzgeh. die Löslichkeit für O beschränkt. Die Aufbereitung des W. zur Entfernung der freien CO_2 erfolgt grundsätzlich nach 2 Verff., nämlich durch Rieseln über Marmor oder durch Zusatz von gelöschtem Kalk. (Wärme **56**. 265—68. 29/4. 1933.) Kalpers.

Metallges. Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Klencke**, Frankfurt), *Verfahren zur Herstellung von Erzkoks*, insbesondere Zinkerzkoks, dad. gek., daß ein Gemisch von Feinerz u. Kokskohle auf eine gasdurchlässige Unterlage, z. B. einen Dwight-Lloydapparat oder eine Sinterpfanne, aufgegeben, oberflächlich gezündet u. mit soviel Luft, deren Sauerstoffgeh. durch Vorschalten einer sauerstoffbindenden Schicht vor die Beschickung vermindert ist, oder mit soviel Gasen mit einem geringeren

Sauerstoffgeh. als Luft verblasen wird, daß der gebildete Koks nicht entzündet wird. — Man kann z. B. mit den Abgasen des Verkokungsprozesses verblasen. Nach Beendigung der Verkokung wird auf die Beschickung, zweckmäßig mittels einer beweglichen Brausevorr., W. aufgesprengt, um den Verblaseprozeß abzubrechen. (**D. R. P. 575 586**, Kl. 40 a vom 3/4. 1930, ausg. 29/4. 1933.) Geiszler.

Karl Kellermann, Clausthal, Harz, *Verfahren zur Schwimmaufbereitung von Mineralien*, bei dem die Zusatzmittel zusammen mit Luft der Trübe in Gasform zugeführt werden, dad. gek., daß die Luft durch Alkohole oder Phenole einerseits u. durch CS_2 oder dessen Derivv. andererseits in getrennten geschlossenen Behältern unter Regelung der Temp. zur Einhaltung eines gewünschten Mengenverhältnisses der zugeführten Stoffe geleitet u. danach zusammen in die Trübe eingeführt wird, so daß die gasförmigen Stoffe zusammenwirken u. das erforderliche Adsorptionsgleichgewicht herstellen. — Die Zusatzstoffe sollen in der Trübe unter Bldg. von Xanthogenaten miteinander reagieren. Vor der Verwendung dieses Rk.-Mittels als solches wird der Vorteil erreicht, daß es nicht erst hergestellt zu werden braucht. Mit den vorgeschlagenen Mitteln läßt sich z. B. Bleiglanz aus komplexen Erzen gut aufschwimmen. (**D. R. P. 575 738** Kl. 1 c vom 16/2. 1929, ausg. 2/5. 1933.) Geiszler.

Alfred Musso, East Orange, New Jersey, übert. von: **William P. Deppe**, New York, *Reduktion von Erzen*, besonders von Eisen- oder Nickelerzen, ohne Schmelzung der Beschickung. Die fein gemahlenen oxyd. oder carbonat. Ausgangsstoffe werden mit C gemischt u. in einer Retorte höchstens auf 700° bei Verwendung von backender Kohle u. auf höchstens 950° bei Anwendung von nicht backender Kohle als Red.-Mittel unter ständiger Absaugung der Rk.-Gase erhitzt. Die Red. soll nur durch den gebildeten amorphen C erfolgen, wodurch ein Metall hoher Reinheit erzielt werden soll. (Vgl. auch E. P. 349477; C. **1931**. II. 1483.) (**A. P. 1 902 089** vom 25/7. 1927, ausg. 21/3. 1933 u. **A. P. 1 902 090** vom 13/12. 1928, ausg. 21/3. 1933.) Geiszler.

Dimitri Sensaud de Lavaud, Paris, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Hohlkörpern* durch Aufbringen von durch Gasdruck zerstäubten, fest werdenden fl. Stoffen, insbesondere von fl. Metall, auf die Wandungen sich drehender Formen, dad. gek., daß das zum Zerstäuben u. zum Aufschleudern der fl. M. auf die Innenfläche der umlaufenden Form verwendete Gas in einer oder mehreren ununterbrochen verlaufenden, flachen Schichten zugeführt wird, die sich vorzugsweise in Richtung der Formachse erstrecken u. daß die fl. M. in dünner Schicht mit dem ganzen Bereich der Gasstrahlen in Berührung gebracht wird. — Das Verf. gestattet eine leichte Regelung der aufzubringenden Metallmenge, wobei außerdem eine Abschreckwrkg. vermieden wird. Das Preßgas kann so ausgewählt werden, daß es auf das aufzubringende Metall eine Raffinationswrkg. ausübt. Im Falle der Verwendung von *Gußeisen* kann man z. B. Luft anwenden, die eine Entkohlung bewirkt. (**D. R. P. 574 026** Kl. 31 c vom 17/12. 1931, ausg. 8/4. 1933. F. Prior. 24/2. 1931.) Geiszler.

Bernhard Vervoort, Düsseldorf, *Gießbare Chromeisenlegierung*. Zur Erzielung der Rostfreiheit weist die Legierung einen Cr-Geh. von 15—40% auf bei einem gleichzeitigen C-Geh. von über 1,7%. (**Dän. P. 44 390** vom 12/8. 1929, ausg. 20/7. 1931. D. Prior. 13/8. 1928, 4/5., 25/5., 2/7. u. 3/7. 1929.) Drews.

Electro Metallurgical Co., Amerika, *Spezialstähle* mit wenigstens 15% Cr u. wenigstens 0,1% C, gek. durch wenigstens 0,1% gebundenen N. Bevorzugt sind 15 bis 35, insbesondere 18—30% Cr, gegebenenfalls mit 5—35% Ni; bei 5—15% Ni soll 0,2—0,4% N zugegen sein. Zur Herst. derartiger Gußstücke werden die metall. Bestandteile geschmolzen u. mindestens soviel N in Form eines Nitrides zugesetzt, wie sich mit dem Stahl bei dessen F. verbindet; dann wird der fl. Stahl oberhalb des F. solange gehalten, daß der überschüssige N entweichen kann, worauf man die Schmelze erstarren läßt; man kann den N auch in Form von Cr-Nitriden u. Ferrochrom mit hohem N-Geh. in solchen Mengen u. Verhältnissen zusetzen, daß das Cr in der Schmelze in der gewünschten Menge u. der N mindestens in einer Menge zugegen ist, die sich mit dem Stahl verbinden kann. — Die Stähle besitzen erhöhte Festigkeit ohne Verminderung der Duktilität, Bearbeitbarkeit, Härte, Korrosionsbeständigkeit u. der Schmiede-, Walz- u. sonstigen Formgebungseigg. (**F. P. 739 498** vom 5/7. 1932, ausg. 12/1. 1933. A. Priorr. 29/7. u. 10/12. 1931.) Habbel.

Electro Metallurgical Co., Amerika, *Stahllegierung*, insbesondere für Federn, mit 1—2,25% Mn, 0,5—2% Si, 0,4—1,5% Cr, 0,15—0,3% V, Rest Fe; bevorzugte Gehh.: 1,5% Mn, 1% Si u. 0,6% Cr. Eine lufthärtende Zus. ist: 0,55—0,65% C, 1,1 bis 1,4% Mn, 0,8—1% Si, 0,4—0,6% Cr, 0,15—0,3% V, Rest Fe; Cr kann ganz oder

teilweise durch Mo ersetzt werden. Die Legierung kann insbesondere für luftgehärtete Blattfedern mit hoher Ermüdungsgrenze verwendet werden; die Feder besitzt hinreichende Festigkeit u. ist im Gegensatz zu ölgehärteten frei von kleinen Rissen u. Innenspannungen. (**F. P. 741 679** vom 1/9. 1932, ausg. 17/2. 1933. A. Prior. 30/9. 1931.) HABBEL.

New Jersey Zinc Co., New Jersey, übert. von: **Earl H. Bunce**, Palmerton, Pen., *Gewinnung von Zink* durch Dest., vorzugsweise in stehenden Retorten, unter Verwendung einer Beschickung aus verkokten Briketten. Die h. Abgase des Zinkgewinnungsofens werden durch die Verkokungsanlage geleitet. (**A. P. 1 896 221** vom 2/7. 1931, ausg. 7/2. 1933.) GEISZLER.

Mond Nickel Co. Ltd., London, *Kupferlegierung*, bestehend aus 60—85% Cu, 15—40% Ni u. 0,4—12% Al sowie gegebenenfalls geringen Mengen von Si u. Fe, Sn, Mo oder Mn. Die Legierungen können durch Ausscheidungshärtung vergütet werden. (**F. P. 742 648** vom 30/7. 1932, ausg. 13/3. 1933. E. Prior. 31/7. 1931.) GEISZLER.

Standard Electric A/S., Oslo, *Magnetisches Material* aus 93,5% Ni, 0,49% Fe u. ca. 5,27% Mo, während der Rest aus Co besteht. (**Dän. P. 44 137** vom 4/10. 1926, ausg. 18/5. 1931.) DREWS.

Harry Morgan, Walnut Park, Cal., *Aufarbeitung von kupferhaltigen Molybdänerzen*, besonders solchen sulfid. Natur. Die Erze werden mit konz. H_2SO_4 bis auf den Kp. der Säure erhitzt. Das gebildete $CuSO_4$ wird mit W. ausgelaugt u. das Cu aus der Lauge gewonnen. Das Mo bleibt ungel. zurück. Das Verf. ist auch auf Erze anwendbar, die andere Metalle der 6. Gruppe des period. Systems, z. B. W, enthalten. (**A. P. 1 895 811** vom 5/2. 1930, ausg. 31/1. 1933.) GEISZLER.

Limited Co., Prag (vorm. **Skoda-Werke**, Pilsen), *Leichtmetallkolbenlegierung*, bestehend aus 5—25% Si, je bis zu 5% Be u. Zr u. je bis zu 5% V, Te, Sr, La, einzeln oder zu mehreren, wobei die Gesamtheit der Zusätze mit Ausnahme von Si bis zu 15% betragen kann. Der Rest ist Al. Außerdem können noch bis zu 2% Mg, Cu, Fe, Mn, Ni, Co, Cr u. Li einzeln oder zu mehreren vorhanden sein. (**E. P. 388 109** vom 2/10. 1931, ausg. 16/3. 1933. Tschechoslovak. Prior. 3/10. 1930.) GEISZLER.

Metallges. Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Verbesserung von Aluminium bzw. von Aluminiumlegierungen und aluminiumhaltigen Legierungen*, die prakt. frei von Si sind, durch Erzeugung eines hochdispersen Gefüges aller Legierungsbestandteile, dad. gek., daß der Schmelze des zu behandelnden Ausgangsgutes Stoffgemische von Fluoriden, die für sich allein einen Veredlungseffekt nicht hervorbringen, einerseits u. Alkalicarbonate andererseits zugesetzt werden. — Als Fluoridzusätze kommen z. B. Silicofluoride oder Bifluoride in Betracht. Es wird angenommen, daß bei der Zers. des Flußmittelgemisches freies Alkali gebildet wird, das die Veredlungswrkg. hervorruft. Das Verf. ist außerdem auf Si enthaltende Al-Legierungen anwendbar, wobei der Geh. an Si auch über 15% betragen kann. (Vgl. auch E. PP. 380577 u. 382691; C. **1933**. I. 2168.) (**Oe. P. 131 586** vom 17/8. 1931, ausg. 25/1. 1933. D. Priorr. 23/8. u. 20/11. 1930.) GEISZLER.

Siemens Electro-Osmose G. m. b. H., Berlin, *Schutzbeläge auf Aluminium oder seinen Legierungen*. Aluminiumgegenstände werden in einem mit CrO_3 gesätt. Bade mit einem oxydhaltigen Überzuge versehen u. dann als Hilfselektroden bei der Behandlung anderer Al-Gegenstände verwendet. Badzus. in beiden Fällen: etwa 102 g CrO_3 in 100 ccm W. bei 20°. Gearbeitet wird mit Wechselstrom von 40—60 V etwa 20 Min. bei 40—60°. (**E. P. 390 110** vom 12/12. 1932, Auszug veröff. 20/4. 1933. D. Prior. 10/12. 1931. **Zus. zu E. P. 371 213**; **C. 1931. II. 1189** [F. P. 702 266].) BRAUNS.

Louis Burgess, New York, *Konzentrieren von Berylliumoxyd in Berylliumsilicat enthaltenden Mineralien*. Das Ausgangsmaterial wird mit soviel Kohle gemischt, als zur Red. wenigstens eines Teiles des SiO_2 zu Si erforderlich ist u. auf ca. 1700—1900° erhitzt. Das nunmehr in Form von Kügelchen vorhandene Si kann auf physikal. Wege abgetrennt werden. Man erhält ein an Be angereichertes Prod. Gegebenenfalls arbeitet man in Ggw. von Fe enthaltenden Stoffen, so daß nicht metall. Si, sondern eine Si-Fe-Legierung mit wenigstens 50% Fe erhalten wird. (**A. P. 1 905 340** vom 16/1. 1932, ausg. 25/4. 1933.) DREWS.

Alfred Kropf, Wetzlar a. d. Lahn, *Kohlenstoffhaltige Hartlegierung*. Durch Schmelzen hergestellte kohlenstoffhaltige Hartlegierungen, dad. gek., daß sie neben W u. Mo noch Ta im Ausmaß von 5 bis 75% bei einem durch den Mo- u. Ta-Geh. geregelten C-Geh. von 3 bis 0,7% enthalten. — Die Werkstoffe sollen außerdem noch Cr, Co u. Ti in einer Menge bis zu 25% u. V u. Si bis zu 5% einzeln oder gemeinsam enthalten.

(Vgl. auch E. P. 264528; C. **1927**. I. 2775. E. P. 270640; C. **1927**. II. 1305 u. D. R. P. 564202; C. **1933**. I. 2169.) (**Oe. P. 132 533** vom 14/1. 1927, ausg. 25/3. 1933. D. Priorr. 16/1. u. 10/5. 1926.) GEISZLER.

Charles Philip Miller, Romiley, England, *Legierung*, bestehend aus 20—35% Co, 15—30% W oder Mo, 0,5—3,0% V, 0,2—0,6% Mn, Spuren von C u. Cr u. Fe als Rest. Die Legierung eignet sich wegen ihrer Härte besonders zur Herst. von Schneidwerkzeugen. Nach einem Abschrecken von 1000 bis 1400° ist sie weich u. läßt sich leicht durch Feilen in die Endform bringen. Durch ein Anlassen bei 250—650° u. rasches Abkühlen wird sie gehärtet. (**E. P. 387 322** vom 21/4. 1931, ausg. 2/3. 1933.) GEISZLER.

Fried. Krupp Akt.-Ges., Essen a. d. Ruhr, übert. von: **Hermann Voigtländer** und **Otto Kaufels**, Essen, *Herstellung von Hartmetallegierungen* aus mindestens 80% Wolfram- oder Molybdäncarbid u. bis zu 20% Hilfsmetall. Die Werkstoffe werden durch Schmelzen in eine der Endform angenäherte Form gebracht u. der Formling durch Pressen bei der Erweichungstemp. der Legierung (2200—2400°) in die Endform übergeführt. Die gewünschte Form läßt sich genauer erreichen als durch Gießen. Außerdem besitzt das durch Pressen hergestellte Werkstück höhere Festigkeit u. D. (**A. P. 1 895 950** vom 4/4. 1929, ausg. 31/1. 1933. D. Prior. 2/5. 1928.) GEISZLER.

Anton Kratky, Wien, *Verfahren zur Herstellung von homogenen Hartcarbiden* durch Schmelzen von Hartcarbide liefernden Metallen mit C, dad. gek., daß als Ausgangsmaterial für den zur Herst. solcher Carbide nötigen C Anthrazitkohle oder beste Steinkohle verwendet wird, die in Pulverform unter Luftabschluß in einer indifferenten Atmosphäre, z. B. H_2, N_2, CO_2 o. dgl., zwecks Verkleinerung des Kornes u. Erzielung feinster Teilchen von poröser Beschaffenheit geglüht wird. (**Oe. P. 132 692** vom 2/12. 1931, ausg. 10/4. 1933.) GEISZLER.

Allgemeine Elektricitäts-Ges., Berlin, *Bimetallelement*. Es findet Verwendung als therm. Auslöser bei den verschiedensten App. Zur Erzielung großer Kraftwrkgg. ordnet man die Bimetallstreifen in U- oder Halbkreisform übereinander an. Zwischen den einzelnen Bimetallstreifen befinden sich aus leitendem Material bestehende Zwischenschichten, von denen alle oder nur einige stromführend sein können. (**Dän. P. 43 893** vom 15/3. 1929, ausg. 23/3. 1931. D. Prior. 29/3. 1928.) DREWS.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin (Erfinder: **Otto Dahl**, Berlin-Wilmersdorf, und **Helmut Sprung**, Berlin-Oberschöneweide), *Verfahren zur Herstellung von Kombinationsstreifen aus zwei oder mehr Metallen, die längs ihrer Schmalseite miteinander verbunden sind*, dad. gek., daß ein oder mehrere Metalle auf einen Metallbarren beispielsweise durch Gießen aufgebracht werden u. darauf der Kombinationskörper einem Walzprozeß unterworfen wird, bei dem die Verb.-Naht parallel zur Verformungsrichtung, die Verb.-Fläche senkrecht zur Walzebene verläuft. — Diese neue Anordnung läßt neue Anwendungsmöglichkeiten derartiger Streifen, z. B. als Lamellen in Kommutatoren, zu. Die zur Stromabnahme dienenden Teile bestehen dann aus Kupfer, während die der Einspannung dienenden Teile aus dem festeren u. billigeren Baustoff, z. B. Eisen, bestehen. (**D. R. P. 576 894** Kl. 49l vom 15/8. 1930, ausg. 19/5. 1933.) HEINRICHS.

Aktien-Gesellschaft für aluminothermische und elektrische Schweißungen (Professor Dr. Hans Goldschmidt-Ingwer Block), Berlin-Britz, *Kombiniertes aluminothermisches Schienenschweißverfahren*, dad. gek., daß die Schienenköpfe durch Zwischenguß von aluminogenet. Eisen, die Schienenfüße u. -stege dagegen durch Zusammenstauchen nach Erwärmung durch aluminogenet. Schlacke verschweißt werden. — Die aneinanderliegenden Stege u. Füße, die nur geringe Stärke aufweisen, können erheblich leichter von der hocherhitzten fl. Schlacke auf Schweißglut gebracht werden als der Schienenkopf beim bisher üblichen kombinierten Verf. (**D. R. P. 576 893** Kl. 49h vom 24/3. 1932, ausg. 19/5. 1933.) HEINRICHS.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Lichtbogenschweißung*. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Atmosphäre, in der die Lichtbogenschweißung vorgenommen wird, werden in diese K-Salze oder Salze anderer Alkalimetalle mit größerem At.-Gew. in Mischung oder in chem. Verb. mit feinverteilten Sauerstoffverbb. des Ti, U, W, Cr, Al oder Fe eingeführt. — Gegebenenfalls werden die Elektroden mit einer wss. Lsg. dieser Stoffe imprägniert. Oder aber man füllt die Hohlelektrode mit einer Paste dieser Stoffe. (**Dän. P. 43 805** vom 20/2. 1929, ausg. 9/3. 1931. D. Prior. 14/3. 1928.) DREWS.

Stefan Dzięcielewski und **Włodzimierz Wątocki**, Krakau, *Schweißen von Aluminium*. Das Schweißmittel enthält ein Gemisch von Alkalichloriden u. -bromiden

neben $CdCl_2$; es enthält z. B. 40—60% NaCl, 1—10% LiCl, 5—20% KBr, 10—40% NaBr u. 1—12% $CdCl_2$, neben 2—8% Alkali- oder Al-Fluorid. (**Poln. P. 15 820** vom 6/2. 1931, ausg. 10/5. 1932.) Schönfeld.

Rubber Service Laboratories Co., Akron, Ohio, übert. von: **George L. Magoun**, Nitro, West Virginia, *Beizbad für Metalle*, bestehend aus einer nicht oxydierenden Säure, z. B. H_2SO_4, in der ein Zusatzmittel gel. ist, das wie folgt erhalten wurde. Eine organ. Verb., die die Gruppe $-N=C<^{N=}_{N=}$ enthält, z. B. ein Guanidin, wird mit einem Aldehyd u. das erhaltene Rk.-Prod. mit CS_2 zur Rk. gebracht. Man erhitzt z. B. eine Mischung, die Diphenylguanidin u. Formaldehyd, vorzugsweise in Form einer 35%ig. wss. Lsg. in einem Verhältnis von 1 Mol Guanidin zu $^1/_2$ Mol Formaldehyd enthält, in Ggw. eines organ. Lösungsm., z. B. A., auf Kondensationstemp. Dann wird CS_2 zugesetzt u. weiter bis zur Beendigung der Rk. erhitzt. (**A. P. 1 868 214** vom 30/9. 1931, ausg. 19/7. 1932.) Geiszler.

Imperial Chemical Industries Ltd. und **Joseph Savage**, England, *Entfetten von Metallteilen*. Die Gegenstände werden zuerst in einem fl. Lösungsm. für Öl o. dgl. eingetaucht u. bewegt u. dann mit Dämpfen flüchtiger Lösungsmm. behandelt. (**E. P. 389 837** vom 24/9. 1931, Auszug veröff. 20/4. 1933.) Brauns.

Copperweld Steel Co., Glasport, U. S. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung elektrolytischer Metallniederschläge* auf strangförmigen, unter ständiger Drehung um ihre Achse durch mindestens eine elektrolyt. Zelle wandernden Kathoden, 1. dad. gek., daß der Kathodenstrang den Impuls für seine Längsbewegung u. zweckmäßig auch für seine Drehung hauptsächlich oder ausschließlich durch Einrichtungen erhält, die vor der Eintrittsstelle des Stranges in das Bad angeordnet sind. — Die Unteransprüche 2—9 betreffen Einzelheiten der Vorr. — Das Verf. dient zum Aufbringen von Cu, Ni o. dgl. Ndd. auf Stahl- oder Bleidrähte, die aus der Strangpresse kommen u. als Kathode dienen. Durch das Verf. werden gleichmäßige Überzüge erzeugt. (**D. R. P. 577 746** Kl. 48 a vom 26/8. 1931, ausg. 3/6. 1933.) Brauns.

Max Schlötter, Berlin, *Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Schwermetallen*. Man erhält Ndd. mit sehr wertvollen Eigg., wenn man durch geeignete Badzus. dafür Sorge trägt, daß das an der Kathode abgeschiedene Metall Sauerstoff enthaltende Verbb. oder Verbb. von Metallen mit beliebigen Nichtmetallen wie Subhalogenide, Sulfide in homogener oder heterogener Phase gebunden enthält. Beispiel: Für Silber auf 1 l W. bei einer Stromdichte von 1000 Amp. 450 g Bromammon, 20 g AgJ, 10 g HCl. Jodgeh. im Silber 0,8%. (**Oe. P. 133 129** vom 25/6. 1930, ausg. 10/5. 1933.) Brauns.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft (Erfinder: **Franz Pawlek**), Berlin, *Verfahren zur Herstellung rostsicherer Eisenbleche auf elektrolytischem Wege*, 1. dad. gek., daß gleichzeitig mit dem Eisen ein edleres Metall abgeschieden wird u. die so erzeugten Bleche bei einer Temp. geglüht werden, bei der der Wasserstoff aus dem Blech entfernt wird, eine völlige Mischkrystallbldg. jedoch nicht eintritt. — Nach den Ansprüchen 2 u. 3 wird als edleres Metall Cu genommen u. das Blech bei 500—550° geglüht. — Die Elektrolyse wird in einem Bade von etwa 80 g Fe im Liter bei 90° u. bei einer Stromdichte von 5 Amp./qdcm durchgeführt. Das Cu ist in kleinen Mengen (0,01 g im Liter) u. zwar als CuCl oder $CuCl_2$ vorhanden. (**D. R. P. 576 227** Kl. 48 a vom 21/6. 1931, ausg. 24/5. 1933.) Brauns.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Johannes Eckell** und **Georg Pfleiderer**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Chrom*, gegebenenfalls zusammen mit anderen Metallen aus Lsgg. des dreiwertigen Cr, wobei die Elektrolyse in einem — zweckmäßig durch ein Diaphragma — in Anoden- u. Kathodenraum unterteilten Behälter erfolgt, 1. dad. gek., daß man aus dem zweckmäßig sauren Katholyten die kathod. gebildeten Salze des zweiwertigen Cr fortlaufend oder period. in einem solchen Maße beseitigt, daß ihre Konz. im Katholyten in dem für Cr-Abscheidung günstigen Bereich bleibt, vorzugsweise unterhalb 55 g Cr^{II} im Liter. — Beispiel: Mit einem Katholyten von 100—120 g Cr im Liter als Chlorid u. 70 g $(NH_4)_2SO_4$ wird bei einer kathod. Stromdichte von 25 Amp./qdm eine Stromausbeute für Cr von etwa 40—45% erzielt, solange der Geh. an Cr^{II} auf 28—35 g im Liter gehalten wird. (**D. R. P. 576 817** Kl. 48 a vom 2/5. 1931, ausg. 24/5. 1933.) Brauns.

Electric Furnace Co. Ltd., London, England, und **Edwin Fitch Northrup**, New Jersey, U. S. A., *Elektroplattierverfahren*. Cr o. dgl. Überzüge werden auf Metallteilen z. B. Innenwandungen von Automobilzylindern u. dgl. mit induktiven hoch-

frequenten Wechselströmen erzeugt. Ein Chromüberzug auf einem Stahlzylinder gibt, nach diesem Verf. aufgebracht, eine dicke, sehr korrosionsbeständige Oberfläche von Chromstahl. Ebenso wird Nickel aufgetragen. (**E. P. 390 141** vom 25/6. 1931, Auszug veröff. 27/4. 1933. A. Prior. 27/6. 1930.) Brauns.

Dürener Metallwerke A.-G., Düren, *Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit von Leichtmetallegierungen* ohne Verminderung der Bruchfestigkeit, dad. gek., daß das für Konstruktionszwecke bestimmte Material von großer Stärke, z. B. Duralumin oder ähnliche durch Wärmebehandlung u. Lagerung veredelte Al-Legierungen, auf einer oder auf beiden Seiten mit einer dünnen Lage einer Duraluminlegierung oder einer ähnlichen auf gleiche Weise veredelbaren Leichtmetallegierung plattiert wird, die eine ebenso hohe oder noch größere Korrosionsbeständigkeit als reines Al, aber eine wesentlich größere Streck- oder Bruchfestigkeit aufweist. — Zur Plattierung verwendet man z. B. eine Legierung, die 0,25—1% Mg u. 0,2—1% Mn enthält neben einem weiteren Zusatz von Metallen — ausgenommen Cu —, die sich gegenüber der als Grundlegierung benutzten, Cu enthaltenden Duraluminlegierung elektronegativ verhalten. Die Grundlegierung enthält z. B. 0,25—1,0% Mg, 3,5—5% Cu u. 0,2—1% Mn. (**Dän. P. 43 672** vom 2/8. 1929, ausg. 2/2. 1931. D. Prior. 14/9. 1928.) Drews.

Otto Hertling, Hamburg, *Oxydationsschutz der Oberflächen von aus Eisen o. dgl. bestehenden Eßwarenbehältern.* Auf das Grundmetall des Behälters wird eine Lage von Sn aufgeschmolzen, deren Poren durch eine galvan. aufgebrachte Lage von Sn geschlossen werden. Gegen mechan. Beschädigung schützt ein weiterer harter Überzug aus Ni, Cr o. dgl. (**Dän. P. 43 709** vom 1/2. 1930, ausg. 16/2. 1931.) Drews.

Bennard Hemann, Ashland, U. S. A., *Rostschutzverfahren.* Die Metallteile werden stark erhitzt zum Entfernen der Verunreinigungen u. Öffnen der Poren u. dann in eine h. Mischung von Leinöl, Rohterpentin, Fischöl, Asphalt, Al-Pulver u. glimmerhaltigen Hämatit getaucht sowie im Ofen gebrannt. Der Überzug kann zweimal aufgetragen werden. (**A. P. 1 906 154** vom 1/11. 1930, ausg. 25/4. 1933.) Brauns.

Imperial Institute, Mineral industry of the British Empire and foreign countries: Lead. 2nd ed. London: H. M. S. O. 1933. 4s. net.

IX. Organische Industrie.

Albert Henning, *Anwendung der Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe mit besonderer Berücksichtigung des Methylbromids.* Vf. empfiehlt CH_3Br auf Grund umfangreicher Verss. als *Feuerlöschmittel*, ferner als Wärmeüberträger in Kühlanlagen u. als Fettlösungsm. CH_3Br ist in einigermaßen reinem Zustand vollständig ungiftig u. entwickelt auch beim Ablöschen von Bränden keinerlei giftige Gase. Da der Dampfdruck bei gewöhnlicher Temp. recht erheblich ist u. andererseits bei höheren Außentempp. nur verhältnismäßig wenig steigt, sind mit CH_3Br gefüllte Feuerlöscher einfach u. billig herstellbar. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **52**. 462—64. 2/6. 1933.) Og.

D. B. Keyes, *Kurven der Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf von Essigsäure und Wasser bei unteratmosphärischen Drucken.* (Vgl. C. **1928**. II. 92.) Aus der Best. des Kp. wss. Essigsäure verschiedener Konz. von 50 Mol-% W. aufwärts unter einem Druck von 100, 200 u. 350 mm Hg u. des Fl.-Dampfgleichgewichts ergibt sich, daß für die Konzentrierung der Essigsäure unter vermindertem Druck eine größere Anzahl von Böden in der Fraktionierkolonne erforderlich ist, als bei Atmosphärendruck. (Ind. Engng. Chem. **25**. 569. Mai 1933. Urbana, Ill., Univ.) R. K. Müller.

Carl Zerbe, Kiel, *Verfahren zur Alkylierung organischer Verbindungen*, die Gruppen mit einem durch Metall ersetzbaren H-Atom enthalten, dad. gek., daß man die entsprechende Metallverb. mit einem die gewünschte Alkylgruppe enthaltenden Alkohol mit CO unter Druck behandelt. — Es lassen sich so mit sehr guter Ausbeute OH-, CO_2H- oder NH-Gruppen enthaltende organ. Verbb. zu *Äthern*, *Estern* oder *Alkylimiden* alkylieren. Die Rk. verläuft wahrscheinlich derart, daß sich aus dem Alkohol u. CO zunächst der entsprechende *Ameisensäureester* bildet, z. B.:

$$C_2H_5OH + CO = HCO_2C_2H_5,$$

u. daß sich dieser dann mit der entsprechenden Metallverb. umsetzt, z. B.:

$$C_6H_5ONa + HCO_2C_2H_5 = C_6H_5OC_2H_5 + HCO_2Na.$$

Vorteilhaft arbeitet man bei unterhalb dem Zersetzungspunkt des entstehenden Ameisensäureesters liegenden Tempp.; Drucksteigerung u. Ausschluß von Feuchtigkeit

begünstigen im allgemeinen die Rk., die in manchen Fällen unterhalb 50 at glatt verläuft. Die teilweise Alkylierung mehrere derartige Gruppen enthaltender Verbb. läßt sich dadurch erreichen, daß man nur die Menge Metall bzw. Metallhydroxyd, wie Alkali, anwendet, die zur Umsetzung der zu alkylierenden Gruppen erforderlich ist, oder die nicht zu alkylierenden Gruppen durch Einführung geeigneter Substituenten schützt. Zu den App. verwendet man vorteilhafterweise ein die Zers. des CO u. Carbonylbldg. verhinderndes u. gegen CO widerstandsfähiges Material. Geeignet haben sich mit Cr u. W legierte Stähle erwiesen, auch ein Überzug oder eine Auskleidung der App. mit geeigneten Metallen oder Silicaten ist zu empfehlen. Durch Zusatz von $NaOC_2H_5$ oder Na-Formiat wird die Rk. katalyt. beschleunigt. Z. B. wird *Phenol* mit metall. Na gel. enthaltendem *A.* in einem Druckapp. unter Aufrechterhaltung eines *CO*-Druckes von 50 at auf 150—180° erhitzt. Nach dem Erkalten erhält man ein Reaktionsgemisch aus in der Hauptsache *Phenetol* neben *Ameisensäureäthylester* u. *Na-Formiat.* — Erhitzt man in gleicher Weise *p-Kresol-Na* mit CH_3OH, so entsteht reiner *p-Kresolmethyläther.* — *K-Benzoat* bzw. *Cu-Benzoat* u. CH_3OH geben *Benzoesäuremethylester,* — *Fe-Benzoat* mit *A.* bzw. *Propylalkohol* den *Benzoesäureäthyl-* bzw. *-propylester, -α-phenylacrylsaures Fe* u. *A.*, den *α-Phenylacrylsäureäthylester,* — *Phthalimid* mit metall. Na gel. enthaltendem CH_3OH *N-Methylphthalimid,* — durch Neutralisation *techn. Urteerphenole* erhältliches trockenes *Alkaliphenolat*gemisch ein *neutrales Äthergemisch* der angewandten *Urteerphenole,* das ohne weitere Reinigung als *Treib-* u. *Antiklopfmittel* verwendbar ist. (**D. R. P. 563 969** Kl. 12o vom 16/8. 1930, ausg. 2/6. 1933.) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von C-Alkylderivaten aromatischer Verbindungen,* die keine NH_2-Gruppen enthalten, dad. gek., daß man aromat. Verbb. mit Estern aus aromat. Sulfonsäuren u. aliphat., hydroaromat. oder aromat. Alkoholen in Abwesenheit von Alkali bei erhöhter Temp. in Rk. bringt, oder daß man die Ester aus aromat. Sulfonsäuren u. den genannten Alkoholen für sich allein erhitzt. — Bei Verwendung von Phenolen erfolgt so eine gleichzeitige Alkylierung der OH-Gruppe unter Ätherbldg., nur in untergeordnetem Maße. Die Sulfonsäureester der niederen aliphat. Alkohole üben nur bei höherer Temp., ca. 200—300°, C-alkylierende Wrkg. aus; vielfach entstehen hierbei nicht nur Mono-, sondern auch Polyalkylderivv. Die Sulfonsäureester ungesätt. aliphat. Alkohole, wie Benzolsulfonsäureallylester, reagieren bei niedrigeren Tempp., z. B. zwischen 100—150°, mit aromat. Verbb. Noch leichter erfolgt C-Alkylierung mit den Sulfonsäureestern aromat. Alkohole, wie des Benzylalkohols oder Phenyläthylcarbinols. Die letzteren eignen sich besonders zur Einführung der Aralkylgruppe in den Benzolkern oder in irgendeinen anderen aromat. Kern. Z. B. werden *Toluolsulfonsäureäthylester* u. *Bzl.* mehrere Stdn. auf 300° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die *Toluolsulfonsäure* mit W. ausgewaschen u. die Bzl. u. dessen Homologe enthaltende Schicht fraktioniert. Es dest. zuerst unverändertes Bzl., dann *Äthylbenzol,* sodann *Diäthylbenzol* u. schließlich wenig *Triäthylbenzol* über. — Erhitzt man *Benzolsulfonsäureallylester* u. *Xylol* unter Rückfluß kurze Zeit zum Kp., entfernt die sich ausscheidende *Benzolsulfonsäure* durch Waschen mit W. u. das Xylol durch Fraktionieren, so bleibt ein Öl zurück, daß sich durch Vakuumdest. in ungesätt. KW-stoffe (*Allylxylole*) u. in ein durch Polymerisation der ungesätt. KW-stoffe entstandenes *Harz* zerlegen läßt. — *Benzolsulfonsäurebenzylester* u. *Bzl.* geben beim Kochen ein durch Fraktionieren trennbares Gemisch aus *Diphenylmethan* (80%) u. *Dibenzylbenzolen* (20%). — Erhitzt man *Dinitrobenzol* mit *Toluolsulfonsäurebenzylester* auf 150°, so erhält man *Benzyldinitrobenzol,* F. 183—185°. — Aus *Phenol* u. *Benzolsulfonsäurebenzylester* (I) entstehen analog 25—35% *p-Benzylphenol* u. 30—40% *o-Benzylphenol.* — I u. *Anisol* geben *Benzylanisol.* — *Methylsalicylat* u. I geben beim Erhitzen *Diphenylmethan-o-oxycarbonsäuremethylester,* aus A. Krystalle, F. 80°, geruch- u. geschmacklos, durch Verseifen *Diphenylmethan-o-oxycarbonsäure,* F. 136°, liefernd. — Erhitzt man I mit *Zimtsäureäthylester* auf 130°, entfernt die gebildete Sulfonsäure u. fraktioniert, so erhält man mehrere *mono-* u. *dibenzylierte Zimtsäureester* enthaltende Fraktionen. Die Fraktion $Kp._1$ 120—170° liefert nach dem Verseifen die bei 157—158° schm. *α-Benzylzimtsäure* in einer Ausbeute von 12—20% der Theorie. Die höhersd. Anteile enthalten die Dibenzylzimtsäuren. Die Benzylgruppe ist hier demnach an ein C-Atom der Seitenkette getreten. — Durch Erwärmen von *Naphthalinsulfonsäurebutylester* für sich auf 130—140° während 4 Stdn. erhält man *Butylnaphthalinsulfonsäure,* l. in W., als solche u. auch in Form der Alkalisalze gutes *Netz-, Reinigungs-* u. *Emulgiervermögen* besitzend. — Erwärmt man *Naphthalinsulfonsäure* mit I längere Zeit auf ca. 150° oder unter Zusatz von etwas W. auf 80°, so entsteht die in W. l. *Benzylnaphthalinsulfonsäure,* ein aus-

gezeichnetes *Netz-, Emulgierungs-* u. *Reinigungsmittel*, die man auch durch Umsetzung von *Naphthalin* mit I u. nachträgliche Behandlung des gebildeten *Benzylnaphthalins* mit *sulfonierenden Mitteln* gewinnen kann. — Beim Erhitzen von *Bzl.* mit *Benzolsulfonsäurecyclohexylester* während mehrerer Stdn. auf 200°, Entfernung der freigewordenen *Sulfonsäure*, Dest. des überschüssigen Bzl. u. Fraktionierung erhält man, zwischen 233 u. 238° dest., in einer Ausbeute von ca. 50% der Theorie *Hexahydrodiphenyl*. (**D. R. P. 561 627** Kl. 12o vom 23/8. 1931, ausg. 21/10. 1932. Ung. Prior. 19/9. 1928.) Schottl.

Aktieselskabet Sadolin & Holmblad, Kopenhagen, *Herstellung von Estern aus organischen oder anorganischen Säuren oder deren Anhydriden oder aus anorganischen Säurechloriden und Alkoholen oder Phenolen*, dad. gek., daß man zu der Rk.-Mischung als Katalysatoren kolloidale Zinnsäure, SiO_2, Antimonsäure, Zirkonsäure oder Titansäure bzw. Verbb. dieser Säuren, wie Säurechloride, -jodide oder -bromide oder Alkylester, die mit den bei der Estergewinnung benutzten Stoffen bzw. mit dem entstandenen W. eine dieser Säuren ergeben, zusetzt. — Außer den Katalysatoren gibt man gegebenenfalls noch eine geringe Menge einer starken Säure hinzu. Beispiel: Zu äquivalenten Mengen von *Phthalsäureanhydrid* (74 kg) u. *Amylalkohol* (88 kg) gibt man 1% Stannichlorid (1,6 kg) u. erhitzt die Mischung im Verlauf von 4 Stdn. auf 240° unter gleichzeitigem Abdest. des entstandenen W. Nach Ablauf dieser Zeit sind 99,6% der Phthalsäure in *Diamylphthalat* übergeführt. Zum gleichen Ergebnis gelangt man bei der Verwendung von 2% *Äthylorthosilicat* als Katalysator; nach 8-std. Erhitzen sind 97% der Phthalsäure in *Diamylphthalat* umgewandelt. *Trikresylphosphat* erhält man durch Erhitzen von 153 kg *Phosphoroxychlorid* mit 324 kg *Kresol* u. 3 kg Stannichlorid. Im Verlauf von 2 Stdn. wird auf 200° erhitzt. Die Ausbeute beträgt in diesem Fall 95%. (**Dän. P. 44 122** vom 23/7. 1930, ausg. 18/5. 1931.) Drews.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Eduard Münch** und **Otto Schlichting**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von einseitig N-substituierten Alkyldiaminen*, dad. gek., daß man aliphat. Aminosäurenitrile, die aromat. oder heterocycl. Reste oder die neben negativen Resten H oder aliphat. Reste am N gebunden enthalten, mittels H_2 in Ggw. von Hydrierungskatalysatoren behandelt. — Die als Ausgangsstoffe dienenden N-substituierten Aminosäurenitrile lassen sich durch Umsetzung von prim. oder sekundären Aminen mit Aldehyden oder Ketonen bzw. deren Disulfitverbb. u. HCN bzw. dessen Salzen oder durch Umsetzung von Halogenalkylnitrilen mit prim. oder sekundären Basen erhalten. Als Katalysatoren eignen sich besonders Ni, Pt oder Pd, die für sich allein oder auf Trägern, gegebenenfalls unter Zusatz von schwer reduzierbaren Metalloxyden, wie V- oder W-Oxyden, als Aktivatoren angewendet werden können. Die Red. erfolgt zweckmäßig bei höheren Tempp., z. B. 60—90°, u. unter höheren Drucken, z. B. 10—50 at u. darüber. Man kann auch in Ggw. von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, wie A. oder von dem Aminoalkylnitril zugrunde liegenden Basen, wie Anilin oder Methylanilin, arbeiten. Nach Abtrennung des Katalysators u. gegebenenfalls nach Abdest. des Lösungsm. erhält man ein in der Hauptsache aus den prim. u. sekundären N-substituierten Diaminen bestehendes Gemisch von Reaktionsprodd.; die tert. Amine entstehen in der Regel nicht oder nur in geringen Mengen. Die Trennung der einzelnen Amine ist meist durch fraktionierte Dest. möglich, da die Kpp. der prim. u. sekundären Amine weit auseinanderliegen. Die einseitig N-substituierten Alkylendiamine finden zur Herst. von *Textilhilfsmitteln, Farbstoffen* u. *pharmazeut. Präparaten* Verwendung. Z. B. wird eine Lsg. von *Phenylaminoacetonitril* (I), erhältlich durch Einw. von *HCN* auf *Dianilinomethan*, in A. mit einem 25% Ni auf Kieselgur enthaltendem Katalysator unter einem anfänglichen H_2-Druck von 50 at u. bei 70—75° in der Druckbombe geschüttelt. Die H_2-Aufnahme erfolgt anfangs rasch u. ist nach 3 Stdn. zum Stillstand gekommen. Nach Absaugen des Katalysators u. Abdest. des A. erhält man ein bräunlich gefärbtes Reaktionsprod., das bei der Vakuumdest. *N-Phenyläthylendiamin*, Kp.$_{10}$ 134—137°, neben einem zum größten Teil aus *Bis-N-phenylaminoäthylamin*, $NH:(C_6H_5NH\cdot CH_2\cdot CH_2)_2$, Kp.$_{10}$ ca. 242—250°, bestehenden Rest liefert. — Man kann auch von einem molekularen Gemisch von I u. Anilin ausgehen. Die unter 50 at Druck bei 75—80° erfolgende H_2-Aufnahme kommt nach 6 Stdn. zum Stillstand. — Weitere Beispiele betreffen die Red. von *N-Methyl-N-phenylaminoacetonitril* zu *N-Methyl-N-phenyläthylendiamin*, Kp.$_9$ 125 bis 126° u. *Bis-N-methyl-N-phenylaminoäthylamin*, $NH:([C_6H_5][CH_3]N\cdot CH_2\cdot CH_2)_2$, Kp.$_{10}$ 241—244°, — von: *Piperidylacetonitril* zu *β-Piperidyläthylamin*, $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$, Kp.$_{10}$ 65—70°, Kp.$_{760}$ 180—183°, neben dem entprechenden *sekundären Amin*, — von: *o-Carboxyphenylaminoacetonitril* zu einem Gemisch von *N,o-Carboxy-*

phenyläthylendiamin u. *Bis-N-o-carboxyphenylaminoäthylamin*, — von *β-Piperidylpropionitril*, erhältlich durch Einw. von *Piperidin* auf *β-Chlorpropionitril*, Abscheidung der Base mit Alkali u. Vakuumdest., Kp.$_7$ 100—103°, zu *γ-Piperidylpropylamin*, Kp.$_9$ 81 bis 83° u. *Bis-γ-piperidylpropylamin*, Kp.$_{8-9}$ 184—188°, — sowie von *N-Acetyl-n-butylaminoacetonitril*, erhältlich durch Einw. von *Essigsäureanhydrid* auf *n-Butylaminoacetonitril* u. anschließende Vakuumdest., Kp.$_8$ 152—154°, unter 125 at Anfangsdruck bei 80—85° während 4 Stdn. zu *N-Acetyl-N-n-butyläthylendiamin*, Kp.$_7$ 151—154°. (**D. R. P. 561 156** Kl. 12q vom 19/12. 1930, ausg. 12/10. 1932.) Schottländer.

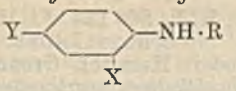
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung organischer Oxydationsprodukte*. Gasförmige, besonders ungesätt. KW-stoffe werden etwa in Ggw. von mehr als 40%ig. H_2SO_4 durch ein fl. Oxydationsmittel unter Druck gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren in Oxydationsprodd. übergeführt. — Z. B. läßt man während 2 Stdn. bei 90° u. 55 at mit 25 l Geschwindigkeit in der Stde. 90%ig. *Äthylen* durch mit Chromsäure gesätt. 70%ig. H_2SO_4 hindurchgehen. Bei der Dest. der Rk.-Mischung erhält man *Essigsäure* von 16%. Das Oxydationsgemisch wird elektrolyt. regeneriert. Je nach den Rk.-Bedingungen kann man Säuren, wie *Essig-* oder *Ameisensäure*, oder *Aldehyde* oder *Ester* erhalten. (**F. P. 743 342** vom 27/9. 1932, ausg. 28/3. 1933. D. Prior. 23/10. 1931.) Donat.

Eastman Kodak Comp., übert. von: **William Weaver Hartman**, Rochester, New York, V. St. A., *Verfahren zum Konzentrieren wässeriger aliphatischer Säuren und ihrer Mischungen*. Das Verf. betrifft die im F. P. 733 860; C. **1933**. I. 674 für Essigsäure beschriebene Arbeitsweise in ihrer Anwendung auf die Konz. wss. Lsgg. von einbas. aliphat. Säuren mit 2—4 C-Atomen. Die verwendete Apparatur ist die gleiche. 4 Figuren zeigen Kurven gewöhnlicher u. azeotroper Dest. von *Essigsäure* u. *Propionsäure*. (**A. P. 1 908 240** vom 13/7. 1931, ausg. 9/5. 1933.) Donat.

Eastman Kodak Comp., übert. von: **Hans T. Clarke** und **Donald F. Othmer**, New York, V. St. A., *Verfahren zum Konzentrieren wässeriger Essigsäure mit Trichloräthylen*. Wss. Essigsäure wird mit Trichloräthylen — zweckmäßig mehr als 10 Teilen auf 1 Teil zu entfernendes W. — gemischt u. Trichloräthylen u. W., etwa in einer der üblichen Dest.-Kolonnen, als konstant sd. Mischung unter 100°, vorteilhaft unter 80°, abdest. Das Destillat wird kondensiert, absitzen gelassen u. die untere Schicht in den oberen Teil der Kolonne zurückgegeben. Das Gemisch aus entwässerter Säure u. Trichloräthylen wird aus dem unteren Teil der Kolonne entfernt u. durch Dest. getrennt. 3 Zeichnungen erläutern die Apparatur, 2 Kurven die gewöhnliche Dest. verd. Essigsäure u. die azeotrope mit Trichloräthylen. (**A. P. 1 908 508** vom 15/2. 1930, ausg. 9/5. 1933.) Donat.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Louis Blangey**, Zürich), *Darstellung von p-Nitrosaminen*, dad. gek., daß man in weiterer Ausbldg. des Verf. nach D. R. P. 519 729 an Stelle der dort verwendeten Amine hier solche primäre aromat. Amine mit freier p-Stellung, die mindestens in m-Stellung zur NH_2-Gruppe eine Alkyl-, Alkyloxy- oder OH-Gruppe enthalten, in konz. H_2SO_4 gel., bei niederen Tempp. mit HNO_2 behandelt. — Z. B. wird $NaNO_2$ in H_2SO_4 66° Bé gel. u. unter gutem Rühren bei 0° *m-Toluidinsulfat* eingetragen. Es entsteht ein helloranger, beim Rühren allmählich mehr braun u. dünner werdender Brei. Wenn keine HNO_2 mehr nachweisbar, gießt man auf Eis u. neutralisiert, da sowohl *Sulfat* als auch *Hydrochlorid* ll. sind, unter guter Kühlung mit NH_3, saugt den olivgrünen Nd. ab, wäscht u. trocknet ihn an der Luft u. kocht wiederholt unter Zusatz von Tierkohle mit Bzl. aus. Die aus den benzol. Auszügen teils beim Erkalten, teils bei starker Konz. erhaltenen Krystallisationen können durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Man erhält so *1-Methyl-3-amino-6-nitrosobenzol*, dunkelgrüne Krystalle, F. 174—175°. — Analog entsteht aus *m-Anisidinsulfat* das *1-Amino-3-methoxy-6-nitrosobenzol*, aus h. A. stahlblaue Prismen, F. 209° unter Zers., selbst in sd. Bzl. nahezu unl., wl. in k. A.; *Sulfat* eigelbe Kryställchen, — aus *1-Methyl-2-amino-4-methoxybenzolsulfat* das *1-Methyl-2-amino-4-methoxy-5-nitrosobenzol*, aus Bzl. grüne Nädelchen, F. 186—187°, — aus dem *Sulfat* des *1-Methyl-3-amino-4-methoxybenzols* (*Kresidins*) das *1-Methyl-3-amino-4-methoxy-6-nitrosobenzol*, aus A. stahlblau glänzende Nadeln, F. 150—151°; *Hydrochlorid*, hellbraune, glänzende Kryställchen, — sowie aus: *m-Aminophenol* das *1-Amino-3-oxy-4-nitrosobenzol*; *Sulfat* eigelbes Pulver. (**D. R. P. 561 424** Kl. 12q vom 3/5. 1931, ausg. 14/10. 1932. Zus. zu D. R. P. 519 729; C. **1931**. II. 1756.) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Neelmeier**, Leverkusen-I. G.-Werk, und **Wilhelm Lamberz**, Leverkusen-Wiesdorf), *Dar-*

stellung von m-Acylaminosulfonsäurechloriden der Benzolreihe, dad. gek., daß man  $Cl \cdot SO_3H$ einwirken läßt auf Acylaminoarylc nebenst. allgemeiner Formel, worin R = Acylrest aliphat. oder aromat. Art, $X = CH_3$, Alkoxy oder Halogen, u. Y = H, CH_3, Alkoxy oder Halogen sein kann, mit der Einschränkung, daß X nicht Halogen sein darf, wenn Y = H oder Halogen ist. — Der SO_2Cl-Rest tritt so einheitlich in die m-Stellung zur NH-Acylgruppe. Die Verbb. finden als *Zwischenprodd.* für *Teerfarbstoffe*, zum Aufbau von *Heilmitteln*, *Schädlingsbekämpfungsmitteln* u. zur Herst. von *Färberei-* u. *Textilhilfsprodd.* Verwendung. Z. B. wird *1-Acetylamino-2-methoxybenzol* bei 20—30° in *$Cl \cdot SO_3H$* eingetragen, ca. 20 Stdn. bei 15° verrührt, u. dann das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen. Das sich in fester Form ausscheidende *1-Acetylamino-2-methoxybenzol-5-sulfonsäurechlorid* wird von der sauren Brühe abgesaugt u. mit k. W. säurefrei gewaschen; aus Bzl. lange Prismen, F. 149°. — Analog lassen sich erhalten aus: *2,2'-Dimethoxydiphenylharnstoff* das *5,5'-Disulfonsäurechlorid*, aus Aceton Nadeln, F. 213°, — *2-Anisylurethan* das *4(?* Der Referent!)*-Sulfonsäurechlorid*, aus Aceton Nadeln, F. 124°, — *1-Acetylamino-2-methylbenzol* das *5-Sulfonsäurechlorid*, aus Bzl. längliche Prismen, F. 144°, — *1-Benzoylamino-2-methylbenzol* das *5-Sulfonsäurechlorid*, aus Bzl. Nadeln, F. 196°, — *1-Acetylamino-2,4-dimethylbenzol* das *5-Sulfonsäurechlorid*, aus Bzl. rhomb. Krystalle, F. 147°, — *1-Acetylamino-2-äthoxybenzol* das *5-Sulfonsäurechlorid*, aus Aceton Nadeln, F. 129°, — *1-Acetylamino-2,4-dimethoxybenzol* das *5-Sulfonsäurechlorid*, aus Aceton Nadeln, F. 175°, — *1-Acetylamino-2-methyl-4-methoxybenzol* das *5-Sulfonsäurechlorid*, aus Aceton Nadeln, F. 155°, — sowie aus: *1-Acetylamino-2-methyl-4-chlorbenzol* das *1-Acetylamino-2-methyl-4-chlorbenzol-5-sulfochlorid*, aus Aceton Nadeln, F. 137°. (**D. R. P. 573193** Kl. 12o vom 10/9. 1931, ausg. 30/3. 1933. **F. P. 742361** vom 9/9. 1932, ausg. 6/3. 1933. D. Prior. 9/9. 1931.) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Anton Ossenbeck**, Köln-Mülheim, und **Ernst Tietze**, Köln . Rh.), *Darstellung von 2-Alkylaminobenzol-1-carbonsäure-4-sulfonsäure*, dad. gek., daß man in Abänderung des D. R. P. 557 449 andere Alkylamine als Methylamin auf die 2-Chlorbenzol-1-carbonsäure-4-sulfonsäure, mit oder ohne Zusatz von Katalysatoren, bei höherer Temp. einwirken läßt. — Die Prodd. sind ebenfalls wertvoll für die Herst. von Farbstoffen u. therapeut. wirksamen Stoffen. Z. B. wird eine wss. Lsg. des *neutralen Na-Salzes* der *2-Chlorbenzol-1-carbonsäure-4-sulfonsäure* (I) mit 100%ig. *n. Butylamin* (II) 12 Stdn. unter Druck auf 120° erhitzt, bzw. das *Monokaliumsalz* von I in W. gel., mit NaOH neutralisiert u. mit II unter Zusatz von Cu-Bronze 8 Stdn. unter Rückfluß u. Rühren gekocht. Dann macht man mit NaOH alkal., kocht, bis kein Butylamin mehr entweicht, dampft bis zur Krystallisation ein u. trennt die erhaltene *2-n-Butylaminobenzol-1-carbonsäure-4-sulfonsäure* als *saures Na-Salz*, farblose, in W. ll. Krystalle, ab. — Analog lassen sich aus I u. *Äthylamin*, bzw. *n. Propylamin*, bzw. *Isobutylamin*, bzw. *Isoamylamin* die entsprechenden Salze der *2-Äthylamino-*, *2-n-Propylamino-*, *2-Isobutylamino-* u. *2-Isoamylaminobenzol-1-carbonsäure-4-sulfonsäure* gewinnen. (**D. R. P. 571450** Kl. 12q vom 23/1. 1932, ausg. 28/2. 1933. **Zus. zu D. R. P. 557449; C. 1932. II. 2538.**) Schottl.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Greune** und **Wilhelm Eckert**, Höchst a. M.), *Darstellung von 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure und ihren Derivaten*, dad. gek., daß man die nach dem Verf. des D. R. P. 557 665; C. **1932**. II. 3627 aus Acenaphthen oder seinen in Peristellung nichtsubstituierten Halogenderivv. u. 1,3-Dicarbonsäurenitrilen mit Hilfe von kondensierend wirkenden Metallhalogeniden erhältlichen N-haltigen Verbb. in Ggw. von Verdünnungsmitteln mit Oxydationsmitteln, mit Ausnahme von Luft u. O_2, behandelt (hierzu vgl. E. PP. 342 379; C. **1931**. II. 639 u. 363 044; C. **1932**. II. 1514). Nachzutragen ist folgendes: Zur Erzielung einer besonders reinen Tetracarbonsäure ist bisweilen eine alkal. Nachoxydation der erhaltenen Rohsäure vorteilhaft. Das aus *3-Chloracenaphthen* u. *Malonsäuredinitril* in Ggw. von $AlCl_3$ erhältliche *Ketimidhydrochlorid* ist ein gelbes, in h. W. mit gelber Farbe l. Pulver, das in konz. H_2SO_4 gelbgrüne Fluorescenz zeigt. — *Acenaphthen* (I) u. *Diäthylmalonsäuredinitril* geben bei der Kondensation mit $AlCl_3$-NaCl bei 110—130° das *Hydrochlorid* des *Diketimids* des *Acenaphthenperidiäthylindandions*; aus der wss. Lsg. mit NaCl gefällt, gelbrotes Pulver, in konz. H_2SO_4 mit gelber, in W. mit gelbroter Farbe l.; beide Lsgg. fluorescieren gelbgrün. — Das in analoger Weise aus I u. *Benzalmalonitril* gewonnene, gelbgefärbte *Diketimidhydrochlorid* des *Acenaphthenperibenzalindandions* zeigt ähnliche Eigg. — Auch das aus I u. *Naphthalmalo-*

nitril erhältliche *Diketimid* des *Acenaphthenperinaphthalindandions* läßt sich in gleicher Weise zu *Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure* oxydieren. (**D. R. P. 566154** Kl. 12o vom 18/10. 1929, ausg. 14/12. 1932.) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Greune** und **Wilhelm Eckert**, Höchst a. M.), *Darstellung von 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure und deren Substitutionsprodukten.* Zu dem Ref. nach F. P. 702 678; C. **1931**. II. 3267 ist folgendes nachzutragen: Die *2-Chlornaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure* krystallisiert in büschelförmig angeordneten Prismen, über 300° schm. — Als Ausgangsstoffe des Verf. lassen sich auch das *Di-p-tolyldiimid* u. das *Diäthyldiimid* der *Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure* verwenden. (**D. R. P. 573796** Kl. 12o vom 27/9. 1929, ausg. 6/4. 1933. **Schwz. P. 153378** vom 24/9. 1930, ausg. 1/6. 1932. D. Prior. 26/9. 1929. **Zus. zu Schwz. P. 150918; C. 1932. II. 4431.**) Schottländer.

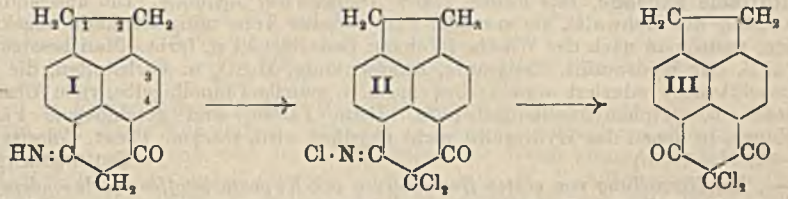
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Leopold Laska** und **Johannes Wollemann**, Offenbach a. M.), *Darstellung von 1,6-Dibrom-2-oxynaphthalin-3-carbonsäure* aus 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure u. 2 Atomen Br, dad. gek., daß man in Abänderung des D. R. P. 555 007 an Stelle von SO_3 zur Oxydation des gebildeten HBr hier gewöhnliche H_2SO_4 u. einen kleinen Überschuß von Br verwendet u. die Rk. durch Erhöhung des Temp. zu Ende führt. — Z. B. wird *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure* in 95%ig. H_2SO_4 eingetragen, unter Außenkühlung mit Kältemischung auf —5° langsam etwas mehr als 2 Atome Br zulaufen gelassen u. die Temp. allmählich auf 15° gesteigert. Nach ca. 20-std. Stehen wird die Temp. in 6 Stdn. bis auf 50° gebracht u. so lange gehalten, bis eine Probe durch ihren F. die Beendigung der Rk. anzeigt. Dann wird die M. in W. gegossen, filtriert, der Rückstand mit W. neutral gewaschen u. getrocknet. Ausbeute an *1,6-Dibrom-2-oxynaphthalin-3-carbonsäure* 99,5% der Theorie. (**D. R. P. 561629** Kl. 12q vom 6/5. 1931, ausg. 15/10. 1932. **Zus. zu D. R. P. 555007; C. 1932. II. 1970.**) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max Lange**, Höchst a. M., **Wilhelm Luce**, Hofheim, Taunus, und **Theo Jacobs**, Wiesbaden), *Darstellung von Chlor- und Bromderivaten der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure*, dad. gek., daß man ein Alkalisalz eines im nichthydroxylierten Kern halogenierten β-Naphthols mit CO_2 bei Tempp. von ca. 200—300° unter Druck behandelt. — Die Carboxylierung erfolgt glatt ohne Abspaltung des Halogenatoms. Die Halogensubstitutionsprodd. der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure sind wertvolle Zwischenprodd. für die Herst. von Farbstoffen. Z. B. wird das sorgfältig entwässerte Na-Salz des *7-Chlor-2-oxynaphthalins* bei ca. 230° unter Rühren mit *CO_2* bei einem Überdruck von 45 at behandelt, die Temp. auf 250° gesteigert u. weitergerührt, bis kein weiterer Verbrauch von CO_2 mehr festzustellen ist. Die in üblicher Weise aus dem Reaktionsprod. abgetrennte *7-Chlor-2-oxynaphthalin-3-carbonsäure* krystallisiert aus Eg. in gelblichen glänzenden Blättchen, F. 277—278°. — Behandelt man das im Vakuum bei ca. 200° entwässerte *Na-Salz* des *6-Chlor-2-oxynaphthalins* (I) wie vorst. mit CO_2 unter Druck, so erhält man ein Gemisch der 3- u. *1-Carbonsäuren* von I, das in bekannter Weise von I getrennt wird. Um die *6-Chlor-2-oxynaphthalin-1-carbonsäure* in I überzuführen, wird das rohe *Carbonsäuregemisch* auf 200° erhitzt bis zur Beendigung der CO_2-Entw., darauf in NaOH gel., die Lsg. genau neutralisiert, das ausgeschiedene I abgesaugt u. das Filtrat angesäuert, wobei die *6-Chlor-2-oxynaphthalin-3-carbonsäure*, aus Eg. gelbe Blättchen, F. 260°, ausfällt. — In ähnlicher Weise entsteht aus dem *Na-Salz* des *8-Chlor-2-oxynaphthalins* die *8-Chlor-2-oxynaphthalin-3-carbonsäure*, zll. in sd. Bzl., aus dem es in schwach gelben Nadeln, F. 250°, krystallisiert, — u. aus dem *Na-Salz* des *7-Brom-2-oxynaphthalins* die *7-Brom-2-oxynaphthalin-3-carbonsäure*, aus Eg. Krystalle, F. 265—266°. (**D. R. P. 564128** Kl. 12q vom 10/4. 1931, ausg. 14/11. 1932.) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Filip Kačer**, Mannheim), *Darstellung von in 1-Stellung halogenierten 2-Aminoanthrachinonderivaten*, dad. gek., daß man 2-Aminoanthrachinone mit freier 1-Stellung in Ggw. organ. Verdünnungsmittel mit halogenierenden Mitteln behandelt, auf die so erhaltenen Reaktionsgemische acylierende Mittel einwirken läßt, die entstandenen 1-Halogen-2-acylaminoanthrachinone von der Mutterlauge trennt u. gewünschtenfalls verseift. — Die 1-Halogen-2-aminoanthrachinone lassen sich so leicht von den gleichzeitig gebildeten Nebenprodd. trennen u. in nahezu reinem Zustande gewinnen. Sie selbst u. die entsprechenden 1-Halogen-2-acylaminoderivv. sind wertvolle Zwischenprodd. zur Darst. von Farbstoffen. Z. B. läßt man zu einer Mischung von *2-Aminoanthrachinon* u. Nitrobenzol unter Rühren SO_2Cl_2 so einlaufen, daß die Temp. auf ca. 40—45° steigt. Bei dieser

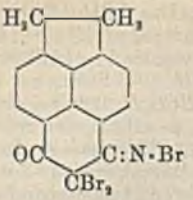
Temp. wird 2 Stdn. gehalten u. dann nach Zugabe von *Acetylchlorid* das Gemisch allmählich auf 100—105° erwärmt. Nachdem diese Temp. $^1/_2$ Stde. gehalten ist, läßt man erkalten, saugt ab, wäscht mit Nitrobenzol u. A. u. trocknet. Das *1-Chlor-2-acetylaminoanthrachinon* ist sehr rein. Bei Verwendung von *Essigsäureanhydrid* oder *Eg.* an Stelle von Acetylchlorid muß die Temp. entsprechend erhöht werden. — Läßt man auf das *Chlorierungsgemisch von 2-Aminoanthrachinon* (I) HCO_2H 2—3 Stdn. bei ca. 125° einwirken oder verrührt *2-Aminoanthrachinon* mit 100%ig. HCO_2H, läßt bei einer Temp. von ca. 40° SO_2Cl_2 eintropfen u. erhitzt 2 Stdn. zum Kp., so erhält man reines *1-Chlor-2-formylaminoanthrachinon*. — Beim Erhitzen von I mit *Chlorameisensäureäthylester* während 1 Stde. auf 120—130° erhält man reines *1-Chloranthrachinon-2-urethan*. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. von *1-Chlor-2-terephthalaminoanthrachinon*, hellgelbe Nadeln, durch aufeinanderfolgende Einw. von SO_2Cl_2 u. *Terephthalsäurechlorid* auf *2-Aminoanthrachinon* (II), — von *1-Chlor-2-phthaliminoanthrachinon* durch Einw. von SO_2Cl_2 u. *Phthalsäureanhydrid* auf II in Nitrobenzol bei 40—45° u. dann bei 100° bzw. beim Kp. des Gemisches, — von *1,5-Dichlor-2,6-dibenzoylaminoanthrachinon* durch Einw. von SO_2Cl_2 u. *Benzoylchlorid* auf *2,6-Diaminoanthrachinon* (III), bzw. von *1,5-Dichlor-2,6-bisdichloracetyldiaminoanthrachinon* aus III, SO_2Cl_2 u. *Dichloracetylchlorid*. — Erwärmt man ein Gemisch von II, SO_2Cl_2 u. Nitrobenzol ca. 3 Stdn. auf 60—70°, fügt dann noch *Acetylchlorid* hinzu u. erwärmt ca. 1 Stde. auf 80—90°, saugt nach dem Erkalten das Prod. ab, wäscht es mit Nitrobenzol, entfernt dieses durch Ausdämpfen oder Auswaschen mit A., so erhält man fast chem. reines *1,3-Dichlor-2-acetylaminoanthrachinon*, blaßgelbe, seidenglänzende Nadeln. — Zwecks Gewinnung von 1-Chlor-2-aminoanthrachinon aus den vorst. beschriebenen 1-Chlor-2-acylaminoanthrachinonen wird 1 Teil der *Acylverb.* in 10 Teilen 96%ig. H_2SO_4 gel., 1 Teil W. zugesetzt u. ca. 1 Stde. auf 80—100° erwärmt. Dann rührt man in W., saugt ab, wäscht das entstandene *1-Chlor-2-aminoanthrachinon* mit W. neutral u. trocknet es. (**D. R. P. 559 332** Kl. 12q vom 24/2. 1931, ausg. 19/9. 1932.) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Eckert** und **Heinrich Sieber**, Höchst a. M.), *Darstellung von Halogenierungsprodukten der Ketimide des Acenaphthperiindandions und seiner Derivate*, dad. gek., daß man die nach D. R. P. 547 643 u. dem Zusatzpatent 557 621 darstellbaren Ringketone der Acenaphthenreihe mit chlorierenden Mitteln sauer oder neutral behandelt (vgl. auch D. R. P. 557 621; C. **1932**. II. 2730). — Als chlorierende Mittel eignen sich $KClO_3$ + HCl SO_2Cl_2 oder Cl_2. Die neuen Derivv. sind sehr labil u. gehen z. B. schon beim Erhitzen in Lösungsmm., wie Eg., in die entsprechenden Dihalogenacenaphthenperiindandione über. Sie dienen als Zwischenprodd. für die Darst. von Farbstoffen. Die Rk. verläuft bei Verwendung des *Ketimids* des *Acenaphthenperiindandions* als Ausgangsstoff im Sinne des nachst. Schemas:



Z. B. wird das *Ketimid* des *Acenaphthperiindandions* der Zus. I in W. möglichst fein verteilt u. bei 15° so lange Cl_2 eingeleitet, bis die Farbe von Orange nach Gelblichweiß umgeschlagen hat. Die *Verb.* der Zus. II wird abgesaugt, neutral gewaschen u. getrocknet. F. ca. 180° unter Gasentw., in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe l., wird von verd. NaOH beim Erwärmen allmählich gel. Beim Erhitzen in Eg. entsteht das *Dichloracenaphthindandion* der Zus. III mit 24,61% Cl, viereckige Prismen. — Weitere Beispiele betreffen die *Chlorierung* von I mit $KClO_3$ + *HCl* bei 20—30°, — des *Sulfats* von I mit $KClO_3$ + *HCl* bei 15°, — des *Hydrochlorids* von I in Äthylenchlorid bei 60—70° mit SO_2Cl_2, — sowie des *Hydrochlorids* des *Ketimids* des *3-Chloracenaphthperiindandions* (IV) mit KCl_3 + *HCl* bei 20—30°. Das *Trichlorderiv.* von IV, gelblichweiße Krystalle, schm. bei ca. 180° unter Zers. (**D. R. P. 561 080** Kl. 12o vom 27/3. 1930, ausg. 19/10. 1932. **Zus. zu D. R. P. 547 643; C. 1932. I. 3894. Schwz. P. 155 771** vom 24/3. 1931, ausg. 16/9. 1932. D. Prior. 26/3. 1930 u. **Schwz. P. 158 121** [Zus.-Pat.] vom 24/3. 1931, ausg. 16/1. 1933. D. Prior. 26/3. 1930.) Schottländer.

General Aniline Works, Inc., New York, V. St. A., übert. von: **Wilhelm Eckert** und **Heinrich Sieber**, Frankfurt a. M.-Höchst, *Darstellung von Halogenierungsprodukten der Ketimide des Acenaphthperiindandions und seiner Derivate.* Zu dem vorst. Ref. nach D. R. P. 561080 usw. ist folgendes Beispiel nachzutragen: Zu einer Suspension von feinverteiltem *Hydrochlorid* des *Ketimids* des *Acenaphthperiindandions* in W. läßt man unter Rühren bei 25—30° allmählich *Br* zutropfen u. rührt bei 15° weiter, bis das Br vollständig verbraucht ist. Das entstandene *Tribromderiv.* nebenst. Zus. wird abgesaugt u. völlig neutral gewaschen. Getrocknet ist es ein gelblichweißes, sich am Licht allmählich braun färbendes Pulver,



F. 169° unter Zers., in konz. H_2SO_4 mit brauner Farbe l., in verd. NaOH unter Entw. eines süßlich riechenden Gases l. (**A. P. 1 891 148** vom 19/3. 1931, ausg. 13/12. 1932. D. Prior. 26/3. 1930.) SCHOTTLÄNDER.

X. Färberei. Farben. Druckerei.

H. Franke, *Verbesserungen für die Färberei.* Lichtechte Färbungen erzielt man, wenn man die Ware mit dem l. *Kondensationsprod. aus Harnstoff* oder *Thioharnstoff und Formaldehyd* tränkt, durch Trocknen härtet u. dann erst bedruckt oder färbt. Echte Färbungen auf Wolle erzielt man durch Behandeln der mit einer *o-Aminoanthrachinonylthioglykolsäure* gefärbten Faser mit h. Mineralsäure. Man färbt z. B. in essigsaurer Lsg. die Wolle mit *1-Amino-4-anilinoanthrachinonyl-2-thioglykolsäure* u. führt dann bei 90° mit HCl ins Lactam über. Die Brillanz, die Durchfärbung u. der Griff werden durch Zusatz von *Pflanzenlecithinen*, z. B. aus Lupinen, Sojabohnen usw., zum Färbebade, speziell auch bei Baumwollgeweben, verbessert. Für Indanthrenfärbungen genügt z. B. ein Zusatz von 4 g Lecithin/l Flotte. (Z. ges. Textilind. **36**. 296—97. 31/5. 1933.) FRIEDEMANN.

Gilbert T. Morgan, David D. Pratt und **A. E. J. Pettet**, *Anwendung von Phenolverbindungen aus Teer als Netzmittel.* Als *Netzmittel* bei der Mercerisation unabgekochter Baumwolle bewährten sich *Phenole*, wie sie aus stehenden Retorten bei Tempp. zwischen 205 u. 290° aus bituminösen Kohlen, Holz, Lignit usw. erhalten werden. Horizontale Retorten liefern nur zwischen 235 u. 245° brauchbare Prodd. (J. Soc. Dyers Colourists **49**. 125—27. Mai 1933.) FRIEDEMANN.

P. H. Scott, *Das Färben von Mischgeweben.* Ratschläge u. Farbstoffe zum Färben von Mischgeweben aus Wolle mit Baumwolle, Viscose u. Naturseide. (Canad. Text. J. **50**. Nr. 10. 27—28. 19/5. 1933.) FRIEDEMANN.

Raffaele Sansone, *Das Färben klarer Nuancen auf Rohwolle.* Die umständliche Behandlung der Rohwolle, die vor dem Färben heller Töne nötig ist, kann abgekürzt werden, wenn man nach der Wäsche in einem Bade bleicht u. färbt. Man besetzt das Bad z. B. mit Hydrosulfit, Essigsäure, Ameisensäure, H_2SO_4 u. Farbstoffen, die von Hydrosulfit nicht reduziert werden; dies sind u. a. manche Chinolingelbs, viele Alizarinfarbstoffe u. Triphenylmethanfarbstoffe. Beim Färben sind geschlossene Färbemaschinen, in denen das Hydrosulfit nicht oxydiert wird, ratsam. (Text. Colorist **55**. 311—12. Mai 1933.) FRIEDEMANN.

—, *Zur Herstellung von echten Buntreserven mit Küpenfarbstoffen, insbesondere mit Estersalzen von Leukoküpenfarbstoffen.* Ausfallen u. vorzeitige Zers. der *Estersalze* wird vermieden, wenn man zum Anteigen *Glykol*, *Mono-* oder *Diäthylglykol* usw. u. als Ersatz der Ammonsalze *Mono-* oder *Dichlorhydrin*, *Chloräthylalkohol*, *methyl-* u. *äthylschwefelsaures K*, *Diäthyltartrat* oder *Glycerinphosphorsäureester* verwendet. Buntreserven auf neue Art erhält man, indem man der alkal. oder reduzierenden Druckfarbe neben Küpenfarbstoffen unl. Metallsalze, z. B. aus Mg- oder Pb-Acetat mit K_2CO_3, zusetzt u. hierauf in einer Hydrosulfitküpe mit einem anderen Küpenfarbstoff überfärbt. Reserven mit *Anilinschwarz* erzielt man, indem man Estersalze von Leukoküpenfarbstoffen mit Anilinschwarzreserven bedruckt, mit Anilinschwarz klotzt u. kurz in Bichromat-Schwefelsäure entwickelt. (Z. ges. Textilind. **36**. 252—53. 3/5. 1933.) FRIEDEMANN.

Helmut Spänich, *Flecke in der Strumpffärberei.* Eingehende Besprechung aller Punkte, die zur Bldg. von hellen oder dunklen Flecken in der Strumpfware Veranlassung geben können. Vf. unterteilt die Flecke in solche, die vor dem Färben, während des

Färbens u. nach dem Färben hervortreten. (Z. ges. Textilind. **36**. 285—87. 24/5. 1933.) Friedemann.

—, *Neue Farbstoffe der Firma J. R. Geigy A.-G., Basel. Wollechtmarineblau FTL* mit hervorragender Abendfarbe u. sehr guter Licht-, guter Schweiß- u. Tragechtheit wird da empfohlen, wo höchste Echtheiten nicht mehr verlangt werden u. billigere Waren mit prakt. noch genügenden Echtheiten ohne Chromieren gefärbt werden sollen. (Z. ges. Textilind. **36**. 210. 12/4. 1933.) Süvern.

J. D'Ans, *Erhöhen Anstriche die Brandgefahr?* (Vgl. C. **1933**. I. 4042.) Vf. stellt fest, daß gute u. richtig angewendete Anstriche im allgemeinen von sich aus keine wesentliche Erhöhung der Brandgefahr bringen. (Farben-Ztg. **38**. 847—49. 29/4. 1933.) Scheifele.

B. Trieb, *Erhöhen Anstriche die Brandgefahr?* Die Gefahr, daß Nitrolacke durch Ausmagerung bzw. Verdunstung der Weichmacher allmählich brennbarer werden, läßt sich durch Zusatz von Glyptalharz vermeiden. Nitrocellulosepolituren sind als wertvoll beizubehalten. (Farben-Ztg. **38**. 904. 13/5. 1933.) Scheifele.

Francis J. Licata, *Eigenschaften und Verwendung von Aluminiumstearat in der Lack- und Farbenindustrie.* Aluminiumstearat dient als Verdickungs- u. Mattierungsmittel sowie als Mittel gegen das Absetzen u. zur Erhöhung der Wasserfestigkeit. Mit steigendem Geh. an freier Stearinsäure ergibt das Aluminiumstearat dünnflüssigere Gele, die dann mehr als Mattierungs- als als Verdickungsmittel geeignet sind. (Amer. Paint J. **17**. Nr. 28. 13. 24/4. 1933.) Scheifele.

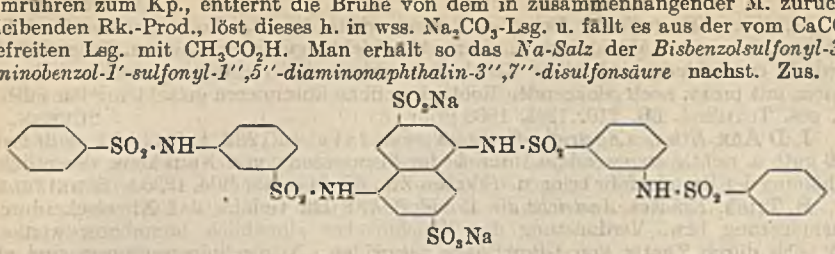
G. F. New, *Die Colorimetrie der Pigmentfarben.* Darst. der Grundzüge der Dreifarbencolorimetrie u. ihrer Anwendung im Dreifarbencolorimeter von Guild für die Messung u. Klassifizierung der Körperfarben. (Trans. ceram. Soc. **32**. 95—112. März 1933. Res. Assoc. of Brit. Paint, Colour and Varnish Manuf.) Röll.

P. Krais und **W. Lüdicke**, *Einfache Vorrichtung zur Prüfung der Reibechtheit von Färbungen.* Das zu prüfende Muster wird auf einen beweglichen Schlitten aufgespannt, mit einem Stempel von 1 kg Gewicht, der in eine runde Fläche von 1 qcm, aus Gummi u. mit weißem Baumwollstoff bezogen, endet, belastet u. 10 mal je 10 cm hin u. her bewegt. Die Resultate zeigten sehr gute Übereinstimmung mit den Normen der Echtheitskommission. (Erfinder: die Vff., Herst. Hugo Keyl, Dresden.) (Mschr. Text.-Ind. **48**. 105. Mai 1933.) Friedemann.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Martin Luther**, Mannheim), *Verfahren zur Herstellung von Netz-, Reinigungs- und Dispergiermitteln*, dad. gek., daß man die nach Patent 524354; C. **1931**. II. 2957 durch unvollständige Oxydation von KW-stoffen erhaltenen hochoxydierten Prodd. mit konz. H_2SO_3 sulfoniert. — Z. B. wird ein durch 2-std. Blasen von Hartparaffin mit Luft bei ca. 160° u. Extraktion mit Methanol erhaltenes Extraktionsprod. (VZ. über 200) mit $^1/_3$ seiner Gewichtsmenge 98%ig. H_2SO_3 bei 35° 2 Stdn. lang verrührt. Nach Auswaschen überschüssiger H_2SO_4 mit Na_2SO_4-Lsg. gibt das Prod., mit der 3—4-fachen Menge Spindelöl vermischt u. mit ca. 2—3% NH_3 versetzt, mit W. vorzügliche Emulsionen. (**D. R. P. 577 428** Kl. 12o vom 26/8. 1925, ausg. 31/5. 1933.) Eben.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Johannes Huismann** und **Hugo Schweitzer**, Wiesdorf a. Rh.), *Darstellung von Kondensationsprodukten*, dad. gek., daß man in an sich bekannter Weise aromat. Sulfonsäure- oder Carbonsäurehalogenide mit aromat. Diaminen zu in W. l. Sulfonsäure- oder Carbonsäureamidderivv. vereinigt, welche weder NO_2-Gruppen, noch freie NH_2- oder OH-Gruppen enthalten, wobei mindestens eine der Rk.-Komponenten in m-Stellung zur Sulfonsäurehalogenid- oder Carbonsäurehalogenid- bzw. zu einer der NH_2-Gruppen substituiert ist. — Hierzu vgl. die Reff. nach E. P. 353046; C. **1931**. II. 3710, Schwz. P. 150292; C. **1932**. II. 292, F. P. 692890; C. **1932**. II. 1523 u. Schwz. PP. 153372—377; C. **1932**. II. 2734. Nachzutragen ist folgendes Beispiel: Eine h. Lsg. von *1,5-Diaminonaphthalin-3,7-disulfonsäure* in wss. Na_2CO_3 wird nach Zugabe von $CaCO_3$ mit *m-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid* (2 Moll.) bei 85° versetzt, die Temp. noch einige Zeit bei 85—95° gehalten u. dann noch $^1/_2$ Stde. zum Kp. erhitzt. Die erkaltete Lsg. wird mit HCl kongosauer gemacht, das *Kondensationsprod.* durch NaCl noch weiter abgeschieden, abgesaugt, mit verd. HCl gewaschen u. mit einer konz. Lsg. von $SnCl_2$ in HCl sd. reduziert. In der Kälte scheidet sich die *Bis-3-aminobenzol-1-sulfonyl-1',5'-diaminonaphthalin-3',7'-disulfonsäure* aus, in Na_2CO_3-Lsg. l., wird aus der abgesaugten Lsg. durch Eg. wieder gefällt. Das Kondensationsprod. wird unter Zusatz von $CaCO_3$ in W. h. gel. u. in die gut verrührte Lsg. bei 85—95° *Benzolsulfonsäurechlorid* (2 Moll.) ein-

getragen. Man erhitzt nach Beendigung der Umsetzung noch ca. $^1/_2$ Stde. unter gutem Umrühren zum Kp., entfernt die Brühe von dem in zusammenhängender M. zurückbleibenden Rk.-Prod., löst dieses h. in wss. Na_2CO_3-Lsg. u. fällt es aus der vom $CaCO_3$ befreiten Lsg. mit CH_3CO_2H. Man erhält so das *Na-Salz* der *Bisbenzolsulfonyl-3'-aminobenzol-1'-sulfonyl-1'',5''-diaminonaphthalin-3'',7''-disulfonsäure* nachst. Zus. in



zuerst etwas viscoser, dann in der Kälte krystallin. erstarrender Form, nach dem Trocknen weißes, in h. W. gut l., aber bei Erkalten der Lsg. zum Teil wieder ausfallendes Pulver, das im hohen Maße die Eig. hat, Wolle oder Seide im Färbebade gegen die Anfärbung mit substantiven Farbstoffen zu reservieren. (**D. R. P. 565 461** Kl. 12o vom 31/3. 1929, ausg. 1/12. 1932. **Oe. P. 130 233** vom 29/3. 1930, ausg. 10/11. 1932. D. Prior. 30/3. 1929.) Schottländer.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Max Wyler**, Blackley, Manchester, *Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften von Färbungen mit Schwefelfarbstoffen, die durch Erhitzen von 1 Teil Acenaphthen mit 2 Teilen Schwefel erhalten werden, auf Baumwolle*, dad. gek., daß man die Färbungen mit Alkylierungs- oder Aralkylierungsmitteln, wie Dimethylbenzylphenylammoniumchlorid, vorzugsweise in Ggw. wss. Alkalien u. Reduktionsmitteln, z. B. Hydrosulfit, nachbehandelt. Man erhält lebhaftere u. rötlichere Färbungen. (**E. P. 379 742** vom 4/6. 1931, ausg. 29/9. 1932.) Schmalz.

John Watters, Utica, New York, *Verfahren zum Färben mit Küpenfarbstoffen der Indanthrenreihe*, dad. gek., daß das Färbegut, insbesondere Trikotstückware, im gleichen Bade in drei Zügen gefärbt wird. Das Bad wird zunächst mit mehr Alkalilauge u. Hydrosulfit, als zur Red. der anzuwendenden Farbstoffmenge erforderlich ist, beschickt u. die Ware hindurchgeführt. Dann wird die erforderliche Farbstoffmenge in dem Bade reduziert u. das Gewebe bis zur Erschöpfung des Bades hindurchgezogen. Darauf wird in dem erschöpften Bade ein Oxydationsmittel gel. u. die Färbung durch erneutes Eingehen mit der Ware in das Entwicklungsbad entwickelt. Der ständige Überschuß an Hydrosulfit in der Ware verhindert vorzeitige Oxydation. Man erhält gleichmäßige Färbungen. Die Vorr. ist durch Zeichnungen erläutert. (**A. P. 1 886 857** vom 2/9. 1930, ausg. 8/11. 1932.) Schmalz.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **David Alexander Whyte Fairewather**, Grangemouth, und **John Thomas**, Polmont, Schottland, *Verfahren zum Färben mit Estersalzen von Leukoküpenfarbstoffen*, dad. gek., daß den Entwicklungsbädern zur Vermeidung von Überoxydation geringe Mengen Ferrosalz, bei Anwendung von Ferrisalzen als Oxydationsmittel Ferrosalz oder das Alkalisalz einer schwachen Säure, das mit dem Ferrisalz ein Doppelsalz bildet, wie Ammonoxalat, u. zweckmäßig etwas Mineralsäure zugesetzt wird. (**A. P. 1 886 947** vom 9/12. 1930, ausg. 8/11. 1932. E. Prior. 9/12. 1929.) Schmalz.

Établissements Schaeffer et Co., Oberrhein, Frankreich, und **Antoine Cassal**, *Verfahren zum Färben von Papier und Geweben mit Küpenfarbstoffen*, dad. gek., daß man das mit einem Indigosol u. einem Entwicklungsbeschleuniger, wie Säuren oder Ammoniummolybdat, Na-Wolframat, Manganchlorid, behandelte Färbegut in ununterbrochenem Arbeitsgange *ultravioletter Bestrahlung* aussetzt u. dann mit w. alkal. W. wäscht, um das unveränderte Indigosol zu entfernen. Bei Anwendung geeigneter Negative erhält man mustergemäße Färbungen. (**F. P. 736 192** vom 5/8. 1931, ausg. 21/11. 1932.) Schmalz.

Henry Dreyfus, Schweiz, *Verfahren zum Färben und Drucken von Celluloseestern- und -äthern und tierischen Fasern mit Küpenfarbstoffen*, gek. durch die Verwendung von Suspensionen unl. Metallverbb. von Leukoküpenfarbstoffen, insbesondere der Zinkverbb. der Leukoindigoreihe oder der Leukoanthrachinonreihe, sofern sie nur einen Anthrachinonkern enthalten. Man kann die Verbb. auch *Buntätzpasten* zusetzen. Die Faser kann auch mit Gemischen aus Küpenfarbstoff, Zinkformaldehydsulfoxylat u. Zinkcarbonat behandelt werden. Entwickelt wird durch kurzes Verhängen, Chromieren

Waschen, Seifen, nochmaliges Waschen u. Trocknen. (F. P. **734 896** vom 8/4. 1932, ausg. 29/10. 1932. E. Prior. 19/5. 1931.) Schmalz.

Durand & Huguenin, Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Verfahren zum Drucken von Seide mit Beizenfarbstoffen*, gek. durch die Verwendung von Druckpasten, die Chrombeize, ein Rhodansalz, einen zwei- oder mehrwertigen aliphat. Alkohol u. einen Körper der Harnstoffgruppe, wie Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin enthalten. (E. P. **387 297** vom 19/10. 1932, ausg. 23/2. 1933. D. Prior. 22/10. 1931.) Schmalz.

Henry Dreyfus, England, *Verfahren zum Ätzen und Buntätzen von Färbungen, insbesondere auf Acetatseide*, gek. durch die Verwendung von Ätzpasten, die neben Sulfoxylaten Salze mehrwertiger Metalle, wie Zinn- oder Titanchlorür, oder Zinn- bzw. Titansulfoxylate in Substanz enthalten. (F. P. **736 023** vom 27/4. 1932, ausg. 18/11. 1932. E. Prior. 22/5. 1931.) Schmalz.

J. Yamada, Kyoto, *Reservedruckpaste. Stearinsäure* u. *Paraffin* werden zusammen geschmolzen, mit etwas warmer *KOH-Lsg.* gekocht u. mit *Caseinpaste* gut gemischt. (**Japan. P. 98 899** vom 14/3. 1932, ausg. 6/1. 1933.) Buchert.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **Ronald Tonkin** und **James Stevenson Wilson**, Grangemouth, Schottland, *Küpenfarbstoffdruckpasten*, gek. durch einen Geh. an quaternären Ammoniumbasen von der allgemeinen Formel $N \cdot R^1 \cdot R^2 \cdot R^3 \cdot R^4 \cdot X$, worin R^1, R^2, R^3 u. R^4 gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Aralkylgruppen, von denen mindestens eine eine OH-Gruppe enthält, u. X eine OH-Gruppe oder einen einfachen Mineralsäurerest, wie Cl oder SO_3H, bedeuten. Druckpasten, die 3,3'-Dichloranthrachinon-1,2-2',1'-dihydroazin u. Cholinchlorid enthalten, sind besonders wertvoll. (E. P. **385 606** vom 16/6. 1931, ausg. 26/1. 1933.) Schmalz.

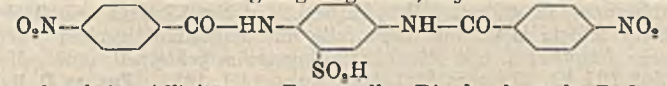
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Küpenfarbstoffpräparat für Baumwolldruck*, gek. durch einen Geh. an Alkalisalzen hydrierter aromat. Carbonsäuren u. gegebenenfalls Glycerin. (Vgl. C. **1931**. II. 3049. [E. P. 343527].) (**Schwz. P. 155 985** vom 23/5. 1930, ausg. 16/9. 1932. D. Prior. 29/5. 1929. Zus. zu Schwz. P. 149 067; C. 1932. II. 224.) Schmalz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Zahn** und **Kurt Schimmelschmidt**, Höchst a. M.), *Herstellung von 4-Amino-2,5-dialkoxydiphenylen und ihren Substitutionsprodukten*, dad. gek., daß man 2,5-Dialkoxydiphenyle oder ihre Substitutionsprodd. mit freier 4-Stellung nitriert u. die erhaltenen 4-Nitro-2,5-dialkoxydiphenyle reduziert. — Die als Ausgangsstoffe dienenden 2,5-Dialkoxydiphenyle werden durch Red. der nach D. R. P. 508395; C. **1931**. I. 1676 leicht erhältlichen *Phenylchinone* u. Alkylierung der gebildeten *Phenylhydrochinone* in der üblichen Weise erhalten. Die 4-Amino-2,5-dialkoxydiphenyle u. ihre Substitutionsprodd. sind wertvolle Zwischenprodd. für die Herst. von *Farbstoffen* (vgl. hierzu D. R. P. 565423; C. **1933**. I. 1023). Z. B. wird *2,5-Dimethoxydiphenyl*, F. 42°, $Kp._{10}$ 180°, mit Eg. verrührt; dazu setzt man ohne Kühlung HNO_3, D. 1,4. Unter kräftiger Selbsterwärmung erfolgt die Nitrierung. Beim Erkalten erstarrt das Rk.-Gemisch zu einem dicken Krystallbrei, der abgesaugt u. mit CH_3OH nachgewaschen wird; nach dem Trocknen erhält man ein gelbes Pulver, F. 101—103°. Durch Umkrystallisieren aus Eg. gewinnt man das reine *4-Nitro-2,5-dimethoxydiphenyl* in gelben Nadeln, F. 102—103°, mit 5,64% N. Dieses wird mit A. u. einem auf Bimsstein niedergeschlagenen Ni-Katalysator mit H_2 unter Druck in einem liegenden Rührautoklaven behandelt. Nach Beendigung der H_2-Aufnahme wird h. abgesaugt u. die Lsg. der Base zur Krystallisation gebracht. Durch Einengen der Mutterlauge erhält man weitere Krystallisationen des *4-Amino-2,5-dimethoxydiphenyls*, weiße Blättchen, F. 89°. — Ebenso liefert das *2,5-Diäthoxydiphenyl*, $Kp._8$ 175—190°, über das *4-Nitro-2,5-diäthoxydiphenyl*, F. 92°, das *4-Amino-2,5-diäthoxydiphenyl*, F. 72—73°, — u. das *2,5,4'-Trimethoxydiphenyl*, F. 62—64°, über das *4-Nitro-2,5,4'-trimethoxydiphenyl*, F. 106°, durch katalyt. Red. das *4-Amino-2,5,4'-trimethoxydiphenyl*, F. 125—126°. — *2,5-Dimethoxyterphenyl* (*2,5-Dimethoxy-4'-phenyldiphenyl*), F. 157—158°, erhältlich durch Kondensation von *Benzochinon* mit *p-Diphenyldiazoniumchlorid* zum *Diphenylbenzochinon*, F. 190—191°, Red. zum *Hydrochinon*, dem *2,5-Dioxyterphenyl*, F. 171—172° u. Methylierung dieser Verb. mit $SO_2(OCH_3)_2$ in alkal. Lsg., wird mit Eg. verrührt u. mit HNO_3, D. 1,4, versetzt. Es entsteht das *4-Nitro-2,5-dimethoxyterphenyl*, gelbbraune Krystalle, F. 159—161°, das bei der Red. *4-Amino-2,5-dimethoxyterphenyl* (*4-Amino-2,5-dimethoxy-4'-phenyldiphenyl*) aus Chlorbenzol Nadeln, F. 212—213°, liefert. — Aus *2,5-Dibutoxydiphenyl*, $Kp._{10}$ 200°, erhält man über das *4-Nitro-2,5-dibutoxydiphenyl*, aus CH_3OH gelbe Nadeln, F. 41—42°, das *4-Amino-2,5-dibutoxydiphenyl*, F. 52—53°. — Die Red. der *Nitroverbb.*

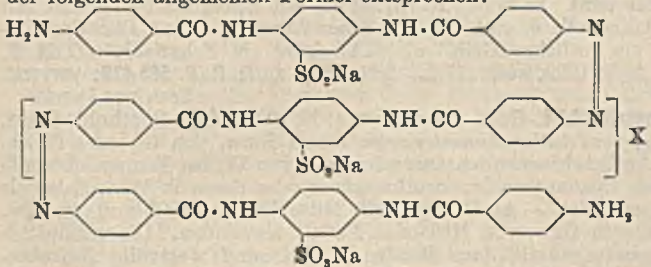
kann auch mit Fe, Zn oder Sn in Ggw. Säuren, von Al-Amalgam oder NaSH erfolgen. In analoger Weise lassen sich gewinnen aus *2,5-Dimethoxy-3'-chlordiphenyl*, F. 43—44°, das *4-Nitro-2,5-dimethoxy-3'-chlordiphenyl*, gelbe Nadeln, F. 127°, u. das *4-Amino-2,5-dimethoxy-3'-chlordiphenyl*, F. 68—69°, — aus *2,5-Dimethoxy-3',5'-dichlordiphenyl*, F. 104—107°, *4-Nitro-2,5-dimethoxy-3',5'-dichlordiphenyl*, F. 149—150°, u. *4-Amino-2,5-dimethoxy-3',5'-dichlordiphenyl*, F. 161—163°, — aus: *2,5-Dimethoxy-4'-methyldiphenyl*, F. 66—67°, das *4-Nitroderiv.*, F. 167°, u. das *4-Aminoderiv.*, F. 103—104°, — aus *2,5-Dimethoxy-2'-methyldiphenyl*, F. 74—75°, das *4-Nitroderiv.*, F. 86—87°, u. das *4-Aminoderiv.*, F. 116—117°, — aus: *2,5-Dimethoxy-2'-chlordiphenyl*, Kp.$_8$ 180°, das *4-Nitroderiv.*, F. 132—134°, u. das *4-Aminoderiv.*, F. 131—132°, — aus: *2,5-Dimethoxy-4'-chlordiphenyl*, F. 63—64°, das *4-Nitroderiv.*, F. 152—153°, u. das *4-Aminoderiv.*, 101—102°, — aus: *2,5-Dimethoxy-4'-benzoylaminodiphenyl*, F. 148—149°, das *4-Nitroderiv.*, F. 187°, u. das *4-Aminoderiv.*, F. 150°, — aus: *2,5-Dimethoxy-3',4'-dichlordiphenyl*, F. 58—59°, das *4-Nitroderiv.*, F. 137°, u. das *4-Aminoderiv.*, F. 113°, — aus: *2,5-Dimethoxy-2',4'-dichlordiphenyl*, Kp.$_8$ 195°, das *4-Nitroderiv.*, F. 125—127°, u. das *4-Aminoderiv.*, F. 100°, — aus: *2,5-Dibenzyloxydiphenyl*, F. 98—100°, das *4-Nitroderiv.*, F. 136—138°, u. das *4-Aminoderiv.*, 117—119°, — aus: *2,5-Dimethoxy-3',ω-trifluormethyldiphenyl*, Kp.$_8$ 167°, das *4-Nitroderiv.*, F. 139—140°, u. das *4-Aminoderiv.*, F. 67—68°, — aus *2,5-Dimethoxy-2',4'-dimethyldiphenyl*, Kp.$_8$ 178°, das *4-Nitroderiv.*, F. 126—127°, u. das *4-Aminoderiv.*, F. 99—100°, — aus *2,5,4'-Trimethoxy-2'-chlordiphenyl*, Kp.$_8$ 205°, das *4-Nitroderiv.*, F. 132—133°, das *4-Aminoderiv.*, F. 112—113°, — aus *2,5,4'-Trimethoxy-3'-chlordiphenyl*, Kp.$_8$ 220°, das *4-Nitroderiv.*, F. 127—128°, u. das *4-Aminoderiv.*, F. 101—103°, — aus *2,5-Dimethoxy-4'-chlor-2'-methyldiphenyl*, Kp.$_8$ 190°, das *4-Nitroderiv.*, F. 150—151°, u. das *4-Aminoderiv.*, F. 106°, — aus: *2,5,2'-Trimethoxy-5'-methyldiphenyl*, F. 98—100°, das *4-Nitroderiv.*, F. 112—113°, u. das *4-Aminoderiv.*, F. 107—108°, — aus: *2,5-Dimethoxy-2',4',5'-trichlordiphenyl*, Kp.$_8$ 205°, das *4-Nitroderiv.*, F. 156—157°, u. das *4-Aminoderiv.*, F. 125—127°, — aus: *2,5-Dimethoxy-3',4',5'-trichlordiphenyl*, F. 104—106°, das *4-Nitroderiv.*, F. 190—191°, u. das *4-Aminoderiv.*, F. 175—176°, — aus: *2,5,2',5'-Tetramethoxy-4'-chlordiphenyl*, F. 125—127°, das *4-Nitroderiv.*, F. 187—190°, u. das *4-Aminoderiv.*, F. 175—179°, — aus: *2,5,2',4'-Tetramethoxy-5'-chlordiphenyl*, F. 114—115°, das *4-Nitroderiv.*, F. 192 bis 193°, u. das *4-Aminoderiv.*, F. 148—149°, — aus: *2,5-Dibutoxy-3'-chlordiphenyl*, das *4-Nitroderiv.*, F. 60°, u. das *4-Aminoderiv.*, dieses u. die *4-Aminoderivv.* der nachstehenden Diphenylabkömmlinge sind fl. u. bilden gut krystallisierende *Hydrochloride*, — aus: *2,5-Dimethoxy-3'-methyldiphenyl*, Kp.$_8$ 170°, das *4-Nitroderiv.*, F. 114°, — aus: *2,5-Diäthoxy-3'-methyldiphenyl*, Kp.$_8$ 178°, das *4-Nitroderiv.*, F. 75—76°, — aus: *2,5,2'-Trimethoxydiphenyl*, Kp.$_8$ 192—193°, das *4-Nitroderiv.*, F. 114—116°, — aus: *2,5-Dimethoxy-3'-methylsulfonyldiphenyl* $(CH_3 \cdot SO_2)^{3'} \cdot C_6H_3 \cdot C_6H_3(OCH_3)_2^{2,5}$, Kp.$_8$ 260°, das *4-Nitroderiv.*, F. 192°, — aus: *2,5-Dimethoxy-2',5'-dichlordiphenyl*, Kp.$_8$ 195°, das *4-Nitroderiv.*, F. 147—148°, — sowie aus: *2,5-Dimethoxy-5'-chlor-2'-methyldiphenyl*, Kp.$_8$ 185°, das *4-Nitroderiv.*, F. 110—111°. (**D. R. P. 566 521** Kl. 12q vom 25/6. 1931, ausg. 17/12. 1932. **F. P. 739 053** vom 24/6. 1932, ausg. 5/1. 1933. D. Prior. 24/6. 1931.) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von 4-Amino-2,5-dialkoxydiphenylen, ihren Substitutionsprodukten, sowie von Azofarbstoffen aus diesen Diphenylderivaten.* Zu dem vorst. Ref. nach D. R. P. 566521 u. dem Ref. nach D. R. P. 565423; C. **1933**. I. 1023 sind folgende Beispiele nachzutragen: *4-Amino-2,5-dimethoxydiphenyl* (I) wird unter Kühlung mit HCl 20° Bé u. $NaNO_2$-Lsg. 10%ig. diazotiert, die *Diazolsg.* mit wss. $NaHCO_3$-Lsg. neutralisiert u. nach Zugabe von NaCl das Ganze mit W. verd. (*Entw.-Bad*). *1,2',3'-Oxynaphthoylamino-4-chlor-2,5-dimethoxybenzol* (II) wird bei Kochtemp. in 50%ig. Türkischrotöl u. NaOH-Lsg. 34° Bé gel. Zu der sd. Lsg. gibt man 30%ig. CH_2O-Lsg. u. verd. das Ganze mit k. W. (*Grundierfl.*) Gut ausgekochtes *Baumwollgarn* wird dann 1/2 Stde. mit der *Grundierfl.* behandelt, ausgepreßt u. feucht im *Entw.-Bade* gefärbt. Nach dem Spülen wird in sd. Seifenbade geseift u. getrocknet. Man erhält lebhafte, klare, *violette*, lichtechte *Färbungen.* — Eine in üblicher Weise aus I hergestellte *Diazolsg.* läßt man in eine wss. Suspension von II, gewonnen durch Lsg. des *Arylides* in alkoh. NaOH, Verdünnen mit W. u. Neutralisieren mit CH_3CO_2H, einlaufen. Nach Beendigung der Kuppelung scheidet sich der *Monoazofarbstoff* in violetten Flocken aus, die abgesaugt u. neutral gewaschen werden. (**E. P. 390 029** vom 24/6. 1932, ausg. 20/4. 1933. D. Prior. 24/6. 1931.) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Werner Lange**, Dessau-Ziebigk), *Darstellung von auf die Baumwolle ziehenden und auf der Faser diazotierbaren Verbindungen*, dad. gek., daß man Sulfonsäuren aromat. Diaminoverbb., deren beide NH_2-Gruppen nitrobenzoyliert sind, ausgenommen o-Diaminoverbb., unter milden Rk.-Bedingungen, d. h. hinsichtlich Art u. Menge des Red.-Mittels, der Temp. u. der Rk.-Dauer, z. B. mit den Sulfiden von Alkalien oder alkal. Erden bei niederer oder mäßig erhöhter Temp. oder mit Zn-Staub in Abwesenheit von Mineralsäuren bei kurzer Einw.-Dauer, oder mit Traubenzucker oder H_3AsO_3 bei erhöhter Temp. im alkal. Medium behandelt, wobei nicht die bekannte Red. aller NO_2-Gruppen zu NH_2-Gruppen unter Bldg. farbloser Aminoverbb. eintritt, sondern mehrere Moll. des Ausgangsstoffes unter Umwandlung von je zwei NO_2-Gruppen in eine Azo- oder Azoxygruppe miteinander verknüpft u. gleichzeitig die an dieser Rk. nicht beteiligten NO_2-Gruppen zu NH_2-Gruppen reduziert werden. — Hierzu vgl. E. P. 313636; C. **1930**. II. 1450 u. Schwz. P. 148001; C. **1932**. II. 1701. Nachzutragen ist folgendes: Über den Verlauf der Rk. bei Verwendung der *1,4-Di-4'-nitrobenzoylaminobenzol-2-sulfonsäure* (I) nebenst. Zus. kann man sich ein Bild bei Berücksichtigung folgender Tatsachen machen: I ist als *Na-Salz* grüngelb gefärbt, krystallisiert aus W. in verfilzten



Nädelchen u. hat keine Affinität zur Baumwolle. Die durch starke Red., wie $^1/_2$-std. Kochen mit Zn u. HCl, oder längeres Kochen mit Zn u. CH_3CO_2H, oder durch Kochen mit Na_2S-Lsg. entstehende *1,4-Di-4'-aminobenzoylaminobenzol-2-sulfonsäure* (II) ist als Na-Salz farblos, hat nur eine ganz schwache, techn. Ansprüchen nicht genügende Affinität zur Baumwollfaser, u. die Waschechtheit der durch *Diazotieren* u. Kuppeln mit *Phenylmethylpyrazolon* (III) erzeugten Färbung ist mangelhaft. Die dagegen aus I durch Red. unter den angegebenen milden Bedingungen gewonnene, kräftig rötlichgelb gefärbte *Verb.* ist aus W. nicht mehr krystallisierbar, sondern amorph, zieht mit hellgrüngelber Farbe auf Baumwolle auf u. hat eine vorzügliche Affinität zu dieser. Die durch *Diazotieren* u. Kuppeln mit III erzeugte Färbung ist um das Vielfache stärker als die mit der gleichen Menge der Verb. II hergestellte; Wasch- u. Lichtechtheit sind sehr gut u. sehr viel besser als die der Färbungen aus II. Da also weder I mehr vorliegt, noch II entstanden ist, bleibt nur denkbar, daß eine Red. durch Zusammentritt mehrerer Moll. unter Bldg. von *Azo-* oder *Azoxy*brücken erfolgt ist u. gleichzeitig auch die endständigen NO_2- zu NH_2-Gruppen umgewandelt sein müssen, was aus der Diazotierbarkeit des Endprod. zu schließen ist. Hiernach würde die Zus. des Endprod. etwa der folgenden allgemeinen Formel entsprechen:

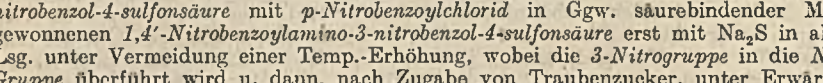


worin X = 0 oder eine ganze Zahl u. statt: —N:N— auch —N—N— stehen kann.

Bei der Red. des *Na-Salzes* der *4,4'-Di-4''-nitrobenzoylaminostilben-2,2'-disulfonsäure* durch Kochen mit Zn-Staub u. verd. CH_3CO_2H während 5 Min. bildet sich zunächst eine *Hydrazoverb.*, deren farblose Lsg. beim Auftupfen aus Papier kräftig gelb wird. Man läßt noch $^1/_4$—1 Stde. kochen, macht mit Na_2CO_3 alkal., verd. mit W. u. trennt die Lsg. vom Nd. Die Lsg. wird an der Luft kräftig gelb u. scheidet gleichzeitig die gelbe *Azoverb.* ab, deren Abtrennung durch Zugabe von Steinsalz vollendet wird. Diese wird abfiltriert u. getrocknet; gelbes Pulver, das mit hellgelber Farbe auf *Baumwolle* aufzieht u. auf der Faser *diazotiert* u. mit III entwickelt, sehr kräftige, grünlichgelbe, lichtechte Farbtöne gibt. (**D. R. P. 565 478** Kl. 12o vom 19/1. 1928, ausg. 1/12. 1932.) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kalischer**, Frankfurt a. M., und **Werner Lange**, Dessau-Ziebigk), *Darstellung von auf die Baum-*

wolle ziehenden und auf der Faser diazotierbaren Verbindungen. In Abänderung des Verf. nach D. R. P. 565478 verwendet man entweder solche Sulfonsäuren aromat. Diaminoverbb., deren eine NH_2-Gruppe nitrobenzoyliert u. deren andere frei oder durch einen leicht eliminierbaren Säurerest, ausgenommen eine Benzoylgruppe, substituiert ist, bzw. geht von Sulfonsäuren nitrobenzoylierter aromat. Aminonitroverbb. aus u. unterwirft diese der gelinden Red. — Hierzu vgl. E. PP. 313636, 323710; C. **1930**. II. 1450 u. Schwz. P. 148001; C. **1932**. II. 1701. Nachzutragen ist, daß man z. B. bei der aufeinanderfolgenden Red. der durch Kondensation von *1-Amino-3-nitrobenzol-4-sulfonsäure* mit *p-Nitrobenzoylchlorid* in Ggw. säurebindender Mittel gewonnenen *1,4'-Nitrobenzoylamino-3-nitrobenzol-4-sulfonsäure* erst mit Na_2S in alkal. Lsg. unter Vermeidung einer Temp.-Erhöhung, wobei die *3-Nitrogruppe* in die NH_2-*Gruppe* überführt wird u. dann, nach Zugabe von Traubenzucker, unter Erwärmen auf 50—60° während einiger Stunden eine *Azoverb.*, vermutlich nebenst. Zus., erhält,



die ein gelbbraunes, in W. mit gelber Farbe l., auf NaCl-Zusatz sich flockig abscheidendes Pulver bildet; zieht auf Baumwolle mit hellschmutziggelber Farbe u. gibt, auf der Faser *diazotiert* u. mit *Phenylmethylpyrazolon* gekuppelt, eine gelbe Färbung. (D. R. P. **568131** Kl. 12o vom 31/7. 1928, ausg. 14/1. 1933. **Zus. zu D. R. P. 565478; vorst. Ref.**) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Werner Lange**, Dessau-Ziebigk), *Darstellung von auf die Baumwolle ziehenden und auf der Faser diazotierbaren Verbindungen*, dad. gek., daß man in Abänderung der D. R. PP. 565478 u. 568131 die Sulfonsäuren durch die entsprechenden Carbonsäuren aromat. Diaminoverbb., ausgenommen die o-Diaminoverbb., ersetzt. — Hierzu vgl. Schwz. PP. 145831 u. 145832; C. **1931**. II. 3666. Nachzutragen ist folgendes Beispiel: *1-Nitro-4,4'-nitrobenzoylaminobenzol-3-carbonsäure* $C_6H_3(NO_2)^1\cdot(CO_2H)^3\cdot(NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)^4$, erhalten durch Kondensation von *1-Aminobenzol-2-carbonsäure* mit *p-Nitrobenzoylchlorid* u. nachfolgende Nitrierung, F. 220—222°, fast unl. in W., wl. in A. u. Aceton, wird in W. verrührt, mit NaOH 40° Bé u. Na_2S versetzt u. bei 15° einige Stunden gerührt. Nach Zugabe von NaCl wird das Red.-Prod. von der Lsg. in üblicher Weise getrennt u. durch Umlösen aus W. gereinigt. Die *hochmolekulare Azo(Azoxy)verb.* ist ein orangefarbenes, in h. W. mit kräftig gelber Farbe ll. Pulver. Die Lsg. gelatiniert in der Kälte, HCl gibt einen gelben kolloidalen Nd. Auf Fließpapier gegossen, wird die Farbe der wss. Lsg. lebhaft grüngelb, die durch CH_3CO_2H nicht verändert, durch Mineralsäure hellgelb, durch NaOH röter wird. In konz. H_2SO_4 ist sie mit gelber Farbe l., zieht mit hellgelber Farbe auf Baumwolle u. gibt, auf der Faser *diazotiert* u. mit *Phenylmethylpyrazolon* entwickelt, ein rötliches Gelb, mit *β-Naphthol* ein Scharlach. (D. R. P. **570472** Kl. 12o vom 25/7. 1929, ausg. 17/2. 1933. **Zus. zu D. R. P. 565478; vorvorst. Ref.**) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Berthold Stein**, Mannheim), *Darstellung von Anthrachinonderivaten* durch Einw. von Cl_2 oder Cl abgebenden Mitteln auf Anthrachinonsulfonsäuren in Ggw. von W. bei Tempp. oberhalb 80°, dad. gek., daß man Cyananthrachinonsulfonsäuren oder deren in W. l. Salze als Anthrachinonderivv. verwendet. — Als Cl abgebende Mittel kann man Chlorate in Ggw. von HCl oder Persulfate in Ggw. von HCl oder NaOCl verwenden. Die vermutlich Chloranthrachinoncarbonsäurenitrile darstellenden Verbb. sind wertvolle *Zwischenprodd. für die Herst von Farbstoffen.* Z. B. wird *1-cyananthrachinon-2-sulfonsaures Na* in h. W. gel., zu der Lsg. H_2SO_4 50° Bé u. konz. HCl zugefügt u. während einiger Stunden zu der auf 95° erhitzten Lsg. in W. gel. $NaClO_3$ zufließen gelassen. Die Temp. wird noch solange auf 90—100° gehalten, bis das Filtrat einer w. abfiltrierten Probe mit NaCl keinen Nd. von unverändertem Ausgangsstoff mehr liefert. Man saugt dann h. ab, wäscht mit h. W. neutral u. erhält so das *1-Cyan-2-chloranthrachinon* (I), aus Nitrobenzol fast weiße Blättchen, F. 284—285°, in H_2SO_4 mit gelber Farbe l., Farbe der Küpe grün, 5,2% N u. 13,5% Cl enthaltend. I kann auch durch Chlorierung der freien *1-Cyananthrachinon-2-sulfonsäure* bzw. des *Na-Salzes* mit Cl_2 bei 98—100° oder bei 120—125°, bzw. mit K-Persulfat + konz. HCl, bzw. mit wss. NaOCl-Lsg. enthaltend 10% akt. Cl, gewonnen werden. — Weitere Beispiele betreffen die Darst. des: *1-Cyan-2,4-dichloranthrachinons* aus *1-Cyan-4-chloranthrachinon-2-sulfonsäure*, — des: *1-Cyan-*

2-chlor-4-bromanthrachinons aus *1-Cyan-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure*, — des: *2-Cyan-6-chloranthrachinons*, aus Benzylcyanid lange dünne Prismen, F. 304—306°, aus *2-cyananthrachinon-6-sulfonsaurem Na* (gewonnen durch *Diazotieren* von *2-aminoanthrachinon-6-sulfonsaurem Na* u. Behandeln der entstandenen *Diazoverb.* nach Sandmeyer mit Cu-Cyanür) in H_2SO_4 mit gelber, in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lsg. mit oliver Farbe l., — des *2-Cyan-3-chloranthrachinons*, aus Trichlorbenzol oder Pyridin gelblichweiße Blättchen, F. 284°, in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe l., aus *2-cyananthrachinon-3-sulfonsaurem Na*, — sowie des: *1,5-Dicyan-2,6-dichloranthrachinons*, blaßgelbe, in konz. H_2SO_4 mit gelber, in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lsg. mit grüner Farbe l., geht beim Behandeln mit verseifenden Mitteln in die *2,6-Dichloranthrachinon-1,5-dicarbonsäure* über, aus *1,5-dicyananthrachinon-2,6-disulfonsaurem Na*. (**D. R. P. 570 859** Kl. 12o vom 29/8. 1931, ausg. 22/2. 1933. **E. P. 383 737** vom 6/11. 1931, ausg. 15/12. 1932. **F. P. 740 055** vom 18/7. 1932, ausg. 20/1. 1933. D. Prior. 28/1. 1931.) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Claus Weinand**, Leverkusen-I. G.-Werk), *Darstellung von Farbstoffen der Anthrapyrimidonreihe*, dad. gek., daß man solche 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäuren, welche in 4-Stellung durch Alkylamino-, Arylamino-, Aralkylamino- oder Hydroarylaminogruppen substituiert sind u. weiterhin substituiert sein können, mit Amiden der Kohlensäure bei erhöhter Temp. behandelt. — Hierbei wird die Sulfonsäuregruppe nicht abgespalten. Die erhaltenen Farbstoffe färben Wolle aus saurem Bade echt. — *1-Amino-4-methylaminoanthrachinon-2-sulfonsäure* kocht man so lange mit Methyl- oder Äthylurethan, bis die blaue Lösungsfarbe nach Violett umgeschlagen ist, die gebildete *4-Methylamino-1,9-pyrimidonanthron-2-sulfonsäure*, blaue Nadeln, färbt Wolle violett. Die aus *1-Amino-4-hexahydroanilidoanthrachinon-2-sulfonsäure* in analoger Weise hergestellte *4-Hexahydroanilido-1,9-pyrimidonanthron-2-sulfonsäure* färbt Wolle ähnlich. — *1-Amino-4-anilidoanthrachinon-2-sulfonsäure* gibt beim Erhitzen mit Harnstoff oder Monomethylharnstoff, NH_4Cl in Phenol auf 180° eine *Pyrimidonanthronsulfonsäure*, die Wolle violett färbt. Ähnliche Farbstoffe erhält man aus *1-Amino-4-m-chloranilido-*, *1-Amino-4-p-acetanilido-*, *1-Amino-4-anilido-6-chloranthrachinon-2-sulfonsäure* oder *1-Amino-4-anilidoanthrachinon-2,5-disulfonsäure* beim Umsetzen mit den Amiden der Kohlensäure. (**D. R. P. 576 641** Kl. 22b vom 20/11. 1931, ausg. 12/5. 1933.) Franz.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **Alfred Davidson**, **Anthony James Hailwood**, **Fred Henesey** und **Arnold Shepherdson**, Manchester, England, *Verfahren zur Herstellung von beständigen Leukoindigopräparaten*, dad. gek., daß man Indigopulver durch Vermahlen mit wss. Lsgg. von Dispergiermitteln, wie Sulfitcelluloseablauge, in feinste Verteilung bringt, durch Zusatz alkal. Lsgg. reduzierender Zucker bei erhöhter Temp. reduziert, das Gemisch mit Säure neutral stellt u. durch Eindampfen oder Filtrieren konzentriert. Das molekulare Verhältnis von Indigo: Zucker: Alkali ist zweckmäßig 1:1: weniger als 5. (**A. P. 1 861 382** vom 11/4. 1930, ausg. 31/5. 1932. E. Prior. 15/4. 1929.) Schmalz.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig, *Herstellung von Titandioxyd rein weißer Farbe und hoher Deckkraft* durch Erhitzen von Titandioxydhydrat auf Tempp. über 700° in Ggw. von abspaltbare H_2SO_4 enthaltenden Stoffen, dad. gek., daß 10% nicht übersteigende Mengen von Stoffen, welche an Alkalimetall gebundene, abspaltbare H_2SO_4 enthalten, angewendet werden u. daß das Glühprod. von den l. Anteilen in an sich bekannter Weise durch Auswaschen befreit wird. (**D. R. P. 575 841** Kl. 22f vom 21/3. 1928, ausg. 4/5. 1933.) Drews.

Eduard Pree, Teplitz, *Anstriche* unter Anwendung von wss. *Asphaltemulsionen* als Bindemittel. (**Tschechosl. P. 40856** vom 2/1. 1929, ausg. 10/9. 1932.) Schönf.

„Cirine-Werke" Josef Lorentz & Co., Eger, *Säurefeste Anstriche*. Eine Wachskomposition, z. B. aus Paraffin, Ceresin u. Karnaubawachs wird mit verdicktem Lein- oder Holzöl emulgiert, mit Co-Linoleatlsg. in Bzn. oder Terpentinöl vermischt. Man schmilzt 80—100 kg Paraffin, Ceresin oder Japanwachs mit 5—15 kg Karnauba- oder Candelilla- oder Schellackwachs oder Erdwachs, kühlt ab, zerkleinert, vermischt mit 35—45 kg verdickten Lein- oder Holzöles. Man löst hier auf 5—15 kg Co-Linoleat in 15—30 kg verdickten Öles u. 3—6 kg Karnaubawachs u. dgl. in 50—60 kg Bzn. oder Terpentinöl. Nun vermischt man 1—4 kg der Co-Linoleatlsg., 40—50 kg Wachskomposition, 55—65 kg der Wachslsg. in Bzn. oder Terpentinöl bei 20°. (**Tschechosl. P. 40 811** vom 11/4. 1929, ausg. 10/9. 1932.) Schönfeld.

Glue Research Corp., New York, übert. von: **Ralph H. Price**, Chicago, *Anstrichverfahren*. Zur Vermeidung des Blutens einer gefärbten Grundschicht wird vor Auf-

bringen des Decklackes eine Leimzwischenschicht aufgetragen. Beispiel für die Zwischenschicht: 35% W., 38% Alkohol, 7% Glycerin u. 20% tier. Leim. (**A. P. 1 908 180** vom 21/9. 1928, ausg. 9/5. 1933.) Brauns.

Elektrochemische Werke München A.-G., Höllriegelskreuth, *Verfahren zum Auffrischen von oberflächlich ausgewitterten Anstrichen* auf Metall, Holz o. dgl., dad. gek., daß kolloidale wss. Lsgg. von trocknenden Ölen aufgetragen werden. — Beispiel: 5 kg Firnis, 1 kg Terpentinöl werden mit 4 kg W. u. 20 ccm Ammoniak in einer Kolloidmühle o. dgl. in eine kolloidale Lsg. verwandelt. (**D. R. P. 576 422** Kl. 75c vom 17/10. 1931, ausg. 10/5. 1933.) Brauns.

XI. Harze. Lacke. Firnis. Plastische Massen.

Hans Hadert, *Gummi arabicum.* Gewinnung u. Verwendung des Gummi arabicums mit Abb. (Gelatine, Leim, Klebstoffe **1**. 51—55. April 1933.) Bach.

Hilding Bergström und **Karl Cederquist**, *Angaben über die Cymoldarstellung aus Terpentinöl.* Diskussion der Literatur u. vorbereitende Verss. (Produkter ur trä. [IVA **1930—1932**]. 50—52. 1932.) Willstaedt.

E. Geay, *Die Vinylverbindungen und die Vinylharze.* Übersicht über die Herst., Eigg. u. Polymerisierbarkeit von *Vinylacetylen, Divinylacetylen, Bis-[vinylacetylen], Vinylchlorid* u. *Vinylbromid.* (Rev. Chim. ind. **42**. 94—98. April 1933.) W. Wolff.

Th. Ruemele, *Die Resite und Ureite in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten.* Resite u. Ureite untereinander u. von Bernstein sind mittels physikal. Methoden (spezif. Gewicht, Dielektrikum, Fluorescenz) eindeutig nicht zu unterscheiden, besser durch den F. bzw. Fehlen desselben u. den Erhitzungsgeruch. (Kunststoffe **23**. 100—02. Mai 1933.) H. Schmidt.

A. Porai-Koschitz, **N. Kudryawzeff** und **B. Maschkileison**, *Über das primäre Kondensationsprodukt des Furfurols mit dem Phenol.* Furfurol u. Phenol geben mit alkal. Kondensationsmitteln nur schwarze, unl. Prodd., mit Natriumbisulfit nach dem Ansäuern u. Kochen in sehr geringer Ausbeute, mit HCl in sehr verd. Lsg. in guter Ausbeute den *Oxyphenylfurylcarbinol*, $C_4H_3O \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4OH$, l. in A., Aceton, Essigsäure, unl. in Ä., Bzl., F. etwa 150°, hellbraunes amorphes Pulver, das mit Essigsäureanhydrid (4:1) das *Diacetat* $C_4H_3O \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, mit Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid den *Benzyläther* (F. 162°), dieser mit Essigsäureanhydrid (2:1) das Acetat $C_4H_3O \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (F. 285 bis 287°) bildet. (Kunststoffe **23**. 97—100. Mai 1933. Leningrad, Farbstofflab. d. Chem.-technolog. Inst.) H. Schmidt.

W. Graulich, *Kieselsäure-Ester als Lackfarben-Grundkörper.* Über Di- u. Tetraalkylsilicate $Si(OC_{2n}H_{2n+1})_4$ als Farbbindemittel für Steinschutzlacke u. -anstriche. (Nitrocellulose **4**. 61—62. April 1933.) H. Schmidt.

P. S. S. Symons, *Moderne Celluloselackierungen.* Moderne Effektlacke, hitzebeständige Lacke, Lacke für Nahrungsmittelbehälter, Lacke für Gewebe. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. **3**. 73—76. 135—37. Mai 1933.) Wilborn.

Albert E. Robinson, *Celluloselackierungen für Töpfereien.* Beschreibung der durch Nitrolackierung zu erreichenden verschiedensten Effekte auf Kleinkeramik. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. **3**. 125—29. Mai 1933.) Wilborn.

Walter M. Münzinger, *Über das Lackieren von Kunstleder.* Ein Vergleich der Eigg. von *Borron*-Glanzlack mit Nitrocelluloselacken. (Nitrocellulose **4**. 79—81. Mai 1933.) H. Schmidt.

D. D. Rubek, **L. S. Gibbs** und **L. A. Kramer**, *Die Lösekraft der Verdünnungsmittel.* Histor. Überblick. Stellungnahme von 57 amerikan. Lackfabriken zu den verschiedenen Methoden. Beschreibung der Methoden. (Drugs Oils Paints **48**. 179—80. Mai 1933.) Wilborn.

A. M. Platow, *Hydrierte Verdünnungsmittel.* Besprechung der Hydrierung von Petroleum- u. Teerölen, der Eigg. der Hydrierungsprodd. u. der Vorteile ihrer Verwendung als Verdünnungsmittel für Lacke u. Firnisse, Kautschuklösungsmm. usw. (Chem. Markets **32**. 310. April 1933.) Schwalbach.

H. C. Parker, *Plastische Massen vom Standpunkt des Fabrikanten.* Vortrag über das Preß- u. Spritzverf. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **52**. Nr. 20. 18—21. 19/5. 1933.) W. Wolff.

H. V. Potter, *Plastische Massen und was sie sind.* Vortrag über die geschichtliche

Entw., Herst. u. Verwendung verschiedener plast. Massen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **52**. Nr. 20. 4—8. 19/5. 1933.) W. Wolff.

Foster Sproxton, *Plastische Massen: Celluloid und Caseinprodukte und ihre Verwendung.* Vortrag. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **52**. Nr. 20. 12—18. 19/5. 1933.) W. Wolff.

Fritz Fraenkel, *Schallplatten für die Selbstaufnahme — ein dankbares Arbeitsgebiet für den Lack- und Folienfachmann.* Vf. beschreibt die Herst. u. Eigg. von Schallplatten für Rundfunkaufnahmen aus Cellulosederivv., Bakelit, Metallen u. Gelatine. (Kunststoffe **23**. 80—82. April 1933.) H. Schmidt.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Gustav Egloff**, Chicago, *Herstellung bakelitartiger Harze.* Man erhitzt gecrackte Destillate, z. B. von kaliforn. Petroleum mit S, S u. Cl oder SO_2Cl_2 etwa 6 Stdn. bei 500° F unter einem Druck von 50 Pfund u. unter Entfernung der flüchtigen Bestandteile. (**A. P. 1 896 227** vom 24/3. 1927, ausg. 7/2. 1933.) Pankow.

Willy Sauerbrey, Jena, *Herstellung von Formkörpern aus in der Wärme plastischen Kunststoffen* durch Spritzguß, dad. gek., daß man den noch plast. Preßkörper während seiner Härtung einem besonderen Preßdruck (Prägedruck) unterwirft, der höher ist als der beim Spritzen innerhalb der allseits geschlossenen Gußform auftretende Druck, u. welcher zweckmäßig in einer anderen Richtung als der Spritzdruck wirkt. — Das Verf. eignet sich besonders zur Verarbeitung von *Kunsthorn, Kunstharz, Ebonit* o. dgl. (**Dän. P. 44 032** vom 18/3. 1930, ausg. 20/4. 1931.) Drews.

Formica Insulation Co., übert. von: **John D. Cochrane**, Cincinnati, U. S. A., *Schichtkörper mit Musterung an der Oberfläche.* Papierblätter werden mit Phenolaldehyd-, Harnstoff- oder Furfurolharz getränkt u. dann gehärtet. Anschließend werden sie in mehreren Lagen durch ein geeignetes Bindemittel verbunden, dann wird eine opake Schicht z. B. aus 15% TiO_2, 45% Bakelit u. 40% A. aufgebracht. Diese wird evtl. stellenweise mit dunkleren Farbtönen versehen u. schließlich mit einer durchsichtigen, mit Holzmaserungs- o. dgl. Mustern bedruckten Papier- oder Gewebefolie, die ebenfalls mit Kunstharz getränkt ist, verpreßt. (**A. P. 1 904 718** vom 18/3. 1932, ausg. 18/4. 1933.) Brauns.

Celanese Corp. of America, Delaware, übert. von: **Camille Dreyfus**, Basel, **William Mc C. Cameron**, New York, und **George Schneider**, Cumberland, *Herstellung von Formstücken.* 100 Teile gepulvertes *Celluloseacetat* werden mit 27 Teilen *Di-p-toluolsulfonimid*, 13 Teilen *p-Toluolsulfonamid*, 10 Teilen *Diäthylphthalat*, 10 Teilen *Harz* u. 160 Teilen Füllstoff (Tonerde, Fe_3O_4, Ruß, Baumwolle) erhitzt u. auf h. Mischwalzen verarbeitet, bis die M. geschmolzen ist. Hierauf wird die M. zu Platten ausgewalzt u. nach dem Anquellen zu *Schallplatten* verpreßt. (**A. P. 1 843 214** vom 8/2. 1924, ausg. 2/2. 1932.) Engeroff.

Alfons Stier, Berlin-Friedenau, *Verfahren zur Herstellung von Schallkurventrägern aus Celluloseestern oder -äthern*, die ein schwer oder nicht flüchtiges Erweichungsmittel enthalten, dad. gek., daß das Erweichungsmittel nach der Beschriftung oder Pressung mit einem Extraktionsmittel entfernt wird, das den Celluloseester oder -äther nicht angreift. — Als Erweichungsmittel kann z. B. dienen beim Vorliegen von Nitrocellulose ein Gemisch von 10 Teilen Diäthylphthalat, 5 Teilen Butylacetat, 1 Teil Ricinusöl; bei Acetylcellulose: 100 Teile Diäthylphthalat, 50 Teile Äthyllactat, 1 Teil Ricinusöl. Die Extraktion kann mit Äther erfolgen. (**D. R. P. 577 041** Kl. 42g vom 6/1. 1931, ausg. 22/5. 1933.) Heinrichs.

Adrien Pinel, Frankreich, *Herstellung von porösen plastischen Massen.* Man vermischt plast. Massen natürlichen oder künstlichen Ursprungs, z. B. Massen aus Eiweißstoffen, Cellulosederivv., z. B. Nitrocellulose, mit pulvrigen Substanzen, die in W. oder wss. Fll. l. sind, formt das Gemisch in üblicher Weise u. löst aus dem Formkörper die pulvrigen Substanzen heraus. (**F. P. 728 994** vom 6/3. 1931, ausg. 16/7. 1932.) Sarre.

Akalit Kunsthornwerke A.-G., Brunn a. Geb., Österreich, *Herstellung von Formkörpern aus eiweißhaltigen Kunsthornmassen, insbesondere Casein.* Durch starken Druck plastifizierte, ungehärtete, noch feuchte u. w. Stücke der eiweißhaltigen M. werden mittels gespannter Gase oder Dämpfe in die Form gedrückt, worauf in bekannter Weise gehärtet wird. Der M. können vor der Formung Härte-, Klär- u. Plastifizierungsmittel

zugesetzt werden. Zur Formung genügt ein Druck von etwa 2—7 at. (**Oe. P. 132 413** vom 30/1. 1932, ausg. 25/3. 1933.) SARRE.

Jean-Marie dit Joannès Carret, Frankreich, *Künstliche Perlen.* Die Perlen werden hergestellt durch Übereinanderschichten verschieden gefärbter plast. Massen. Diese plast. Massen bestehen vorzugsweise aus Albumiden bzw. hydrierten KW-stoffen. (**F. P. 743 151** vom 24/12. 1931, ausg. 25/3. 1933.) BRAUNS.

Egon Vogt, Köln-Lindenthal, *Verfahren zur Gewinnung von Fischsilber aus Fischschuppen und anderen Guaninkrystalle enthaltenden Stoffen* in Fll., dad. gek., daß die Silberkrystalle unmittelbar durch feste organ. Rohstoffe der Lackindustrie, welche in den Suspensionsfll. nicht l. sind, z. B. Cellulosederivv., Natur- oder Kunstharze, Weichmachungs- oder Gelatinierungsmittel, aus ihren Suspensionen niedergerissen werden. — 25 l einer 1%ig. Fischsilbersuspension in Bzl. werden in einem Mischer mit 250 g feinteiliger Acetylcellulose versetzt. Nach dem Abtrennen des Bzl. wird auf Fischsilberpaste verarbeitet. (**D. R. P. 576 615** Kl. 22g vom 6/12. 1928, ausg. 12/5. 1933.) M. F. MÜLLER.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

N. H. van Harpen, *Blasen in Sheetkautschuk.* Nach Verss. entstehen große Blasen beim Steigen der Temp. im Räucherhause auf Kp. des W.; kleinere, stecknadelkopfgroß, wenn die Temp. 55° überschreitet. Bei Ausschließung einer Zumischung von Luft zum Latex ist die Entw. von Gasblasen meistens durch beginnende oder fortgeschrittene mikrobiol. Vorgänge verursacht; dabei entstehen im Latex deutlich sichtbare Gasblasen. Wenn die Gasbldg. nicht die Löslichkeit des Gases in dem fl. Medium überschreitet, findet man das Gas in den Poren des Kautschukkuchens wieder, die kleinen Bläschen bei zu rascher äußerer Trocknung. Zur Verhütung der Bläschenbldg. empfiehlt sich neben Kontrolle der Gärvorgänge im Latex u. Koagulum Trocknung bei 40—50° u. Auswaschung des Kautschukkuchens vor dem Räuchern. (Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië **17**. 24—40. Jan./März 1933.) GROSZFELD.

A. E. Penfold, *Guttapercha: seine Herstellung und Eigenschaften.* (Trans. Instn. Rubber Ind. **8**. 407—17. Febr. 1933.) H. MÜLLER.

Rudolf Ditmar, *Der Hartkautschuk in der neuesten Patentliteratur.* (Caoutchouc et Guttapercha **30**. 16234—36. 16267—68. 1933.) RAKOW.

A. Karsten, *Ein neuer Kunststoff aus Krollhaar und Latex.* Durch Vulkanisieren von Mischungen aus Roßhaar, Schweinsborsten u. Kautschuk entsteht ein äußerst weiches, leichtes, elast. u. dauerhaftes Polster (der Fa. EMIL HAUENSCHILD, Hamburg) für Möbel, durch Einbetten von Metallfedern auch für Matratzen. (Kunststoffe **23**. 104—05. Mai 1933.) H. SCHMIDT.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: **Edwin B. Newton**, Ohio, *Vulkanisieren von Kautschuk* oder seinen Mischungen durch Bombardieren mit Elektronen hoher Geschwindigkeit. Man bringt Platten von z. B. Rohkautschuk vor das Fenster eines Kathodenstrahlrohrs (2 Zoll Entfernung, N_2-Atmosphäre, 20—25 Sek. Behandlung, Strom von 250 000 V u. 1 Milliamp.). Längeres Bestrahlen erzeugt Zers., der Kautschuk wird hart u. brüchig. (**A. P. 1 906 402** vom 19/2. 1929, ausg. 2/5. 1933.) PANKOW.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, übert. von: **Sidney M. Cadwell**, Leonia, V. St. A., *Herstellung von Polynitrophenylbenzthiazylsulfiden.* Hierzu vgl. A. P. 1724180; C. **1929**. II. 2835 u. E. P. 340951; C. **1931**. I. 2689. (**A. P. 1 905 798** vom 2/3. 1928, ausg. 25/4. 1933.) ALTPETER.

Rubber Service Laboratories Co., Akron, übert. von: **Robert L. Sibley**, Nitro, *Vulkanisationsverzögerer.* Um das Anvulkanisieren beschleunigter Kautschukmischungen zu vermeiden, setzt man der Mischung NH_3-Derivv. zu, in denen ein oder mehr H durch Acyle ersetzt sind, insbesondere Amide u. Imide. Genannt sind: Acetamid, -anilid, Phthal-, Succin-, Chlorphthalimid, Benzamid, -anilid, Formamid, -anilid, Diacetamid, Acetochloramid, Diphenylbenzamid, Maleinimid. (**A. P. 1 904 934** vom 18/3. 1931, ausg. 18/4. 1933.) PANKOW.

Willoughby Statham Smith, Devonshire, **Henry Joseph Garnett** und **John Norman Dean**, Kent, *Isoliermaterial aus Guttapercha oder Balata.* Man setzt der entharzten Guttapercha u. bzw. oder Balata 10—85% eines halbfesten raffinierten Erdölprod., wie Vaseline, zu. Kautschuk oder synthet. Kautschuk können ebenfalls ein-

gemischt werden, die Guttapercha kann auch gehärtet werden. (**Holl. P. 29 023** vom 4/12. 1930, ausg. 15/2. 1933. E. Priorr. 6/12. 1929 u. 2/9. 1930.) Pankow.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Breuers**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Umwandlung von Kautschuk.* Man mischt Kautschuk mit oberflächenakt. Stoffen (bis zu 50%), z. B. der als Tonsil AC bekannten Bleicherde, u. erhitzt in Abwesenheit von Lösungsmm. auf 180—300°, zweckmäßig 200—260°. Die erhaltenen Harze können hydriert, sulfoniert oder chloriert werden. (**D. R. P. 576 349** Kl. 39b vom 31/12. 1931, ausg. 10/5. 1933. **Zus. zu D. R. P. 563 506; C. 1933. I. 516.**) Pankow.

Dunlop Rubber Co. Ltd., London, **Douglas Frank Twiss** und **Frederick Arthur Jones**, Birmingham, *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*, bestehend aus dem Kondensationsprod. einer aliphat. Polyoxyaminoverb., wie *Di-* oder *Triäthanolamin*, mit einer Verb., die eine Imino- oder sek. Aminogruppe enthält, wie *Phenyl-α-naphthylamin* oder *symm. Phenylendi-β-naphthylamin*. Man kann diese Kondensationsprodd. weiter mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten, wie Phenyl- oder Naphthylisocyanat oder -isothiocyanat, behandeln. — 218 Teile Phenylendi-β-naphthylamin u. 149 Teile gewöhnliches Triäthanolamin werden 6 Stdn. im Autoklaven auf 150° erhitzt. Nach dem Trocknen erhält man eine braune M. (F. ca. 150°), der man Kautschuk zusetzen kann. 10 g dieser M. werden mit 10 g Phenylisothiocyanat 2 Stdn. erhitzt, wobei eine pechartige M. entsteht, die gleichfalls als Alterungsschutzmittel verwendet werden kann. (**E. P. 389 637** vom 18/2. 1932, ausg. 13/4. 1933.) Pankow.

Goodyear Tire & Rubber Co., Ohio, übert. von: **Albert M. Clifford** und **Werner M. Lauter**, Ohio, *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*, bestehend aus *2-Aminofluoren* (F. 124—127°), oder dessen Derivv., wie *2,7-Diaminofluoren* (F. 120—130°), *Methylendi(aminofluoren)* (F. 200—202°), dem HCO_2H-Deriv. (F. 162—163°) des 2-Aminofluoren, dem entsprechenden Butyraldehydderiv. (F. 60—70°). Andere Derivv. der Aminofluorene mit CH_3CHO, Propion-, Hept-, Crotonaldehyd, Acrolein, Acetaldol, α- oder β-Naphthol, Butylchlorid können ebenfalls als Alterungsschutzmittel verwendet werden. (**A. P. 1 906 314** vom 18/9. 1931, ausg. 2/5. 1933.) Pankow.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Martin Luther**, Mannheim, und **Hans Beller**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung einer faktisartigen Masse* aus den Estern aus mehrwertigen Alkoholen (Glycerin) mit ungesätt. Fettsäuren, die man durch H_2O-Abspaltung aus den Oxydationsprodd. von Wachsen, einschließlich Paraffinwachsen, erhält, oder den durch Dest. daraus erhaltenen Säuremischungen allein, oder in Mischung mit Estern anderer ungesätt. Fettsäuren. Man erhitzt diese Ester mit S oder S_2Cl_2. Das erhaltene Prod. kann allein oder zusammen mit gewöhnlichem Faktis verwendet werden. (**A. P. 1 897 133** vom 26/6. 1929, ausg. 14/2. 1933. D. Prior. 3/7. 1928.) Pankow.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Martin Luther**, Mannheim, und **Hans Beller**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung einer linoxynartigen Masse.* Die im A. P. 1 897 133; vgl. vorst. Ref. genannten Ester werden in Ggw. von O_2 oder solchen enthaltenden Gasen, wie Luft, erhitzt (100—200°); vorzugsweise unter Zusatz von Siccativen. Das erhaltene Prod. wird allein oder zusammen mit gewöhnlichem Linoxyn verwendet. (**A. P. 1 901 374** vom 26/6. 1929, ausg. 14/3. 1933. D. Prior. 3/7. 1928.) Pankow.

Rudolf Pummerer und **Hans Kehlen**, Erlangen, *Verfahren zur Polymerisation von ungesättigten Verbindungen*, wie *Butadien, Styrol, Kautschuk, Guttapercha, Balata*, oder ihrer Mischungen für sich, zusammen mit Verdünnungs- oder Lösungsmm., oder in wss. Emulsion, dad. gek., daß man die KW-stoffe unter Zusatz geringer Mengen organ. CO-Verbb. bis zu dem gewünschten Polymerisationsgrad belichtet. — 10 (Gewichtsteile) Isopren in 15 einer wss. Emulsion einer 10%ig. Lsg. von K-Stearat u. 3,7 $^1/_1$-n. NaOH werden im geschlossenen Gefäß nach Zusatz von 0,3‰ Eosin bei 38° mit einer 200-Watt-Lampe 17 Stdn. belichtet. — 10 Gewichtsteile Styrol u. 0,003 Benzanthron werden unter Luft 4 Tage wie vorher belichtet. — Eine 1%ig. Kautschuklsg. in CCl_4 wird mit 10% des Kautschukgewichts an Benzanthron (Benzophenon, Benzaldehyd, Önanthol) unter N_2 wie vorher belichtet, bis eine hoch elast. Gallerte entsteht. — Eine 2%ig. Styrollsg. von gereinigtem Kautschuk, der 2% des Kautschukgewichts an Benzophenon zugesetzt sind, wird bis zur Entstehung eines weißen Kunstharzes belichtet. — Man kann auch Eosin in Kautschuk einwalzen u. das Fell belichten, wobei der Kautschuk unl. wird. (**D. R. P. 576 141** Kl. 39b vom 18/1. 1931, ausg. 8/5. 1933.) Pankow.

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Arno Müller, *Zur Pharmakologie ätherischer Öle und Riechstoffe.* IV. (II. u. III. vgl. C. **1932**. II. 3315.) Fortsetzung der Besprechung. Literaturübersicht. (Dtsch. Parfümerie-Ztg. **19**. 139—42. 10/5. 1933.) Ellmer.

Willibald Rehdern, *Methodisches Fixieren.* Vorschriften für vorbereitende Fixierung durch Zusatz von Resinoiden zum A. vor der Weiterverarbeitung. (Seifensieder-Ztg. **60**. 139—40. März 1933.) Ellmer.

A. Rosenthal, *Beitrag zur Messung des Haftvermögens der Fixateure.* Verss. zur Messung des Haftvermögens von Fixateuren durch Best. des Verh. von Mischungen derselben mit Riechstoffen beim Sieden u. beim Verdunsten. (Riechstoffind. u. Kosmetik **8**. 57—59. April 1933.) Ellmer.

C. Junge, *Über das Propenylbrenzcatechin.* Durch $^1/_2$-std. Kochen von 50 g der durch Einw. von alkoh. Kali auf *Safrol* oder *Isosafrol* erhaltenen Phenole mit 100 ccm A., denen 0,5 ccm 2%ig. H_2SO_4 zugesetzt waren, Verdünnen des Reaktionsprod. mit W. u. Ausäthern wurde in 80%ig. Ausbeute *Propenylbrenzcatechin* erhalten. $Kp._{15}$ 176°. Krystallisiert in Nadeln (F. 80°), oder in groben Krystallen (F. 104°). Das *Diacetat* schm. bei 98° u. ist, besonders in alkal. Lsg., sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff. Bei Einw. von *Jodmethyl* entstehen unter den verschiedensten Bedingungen neben sehr viel Harz stets annähernd gleiche Mengen *Isoeugenol* u. *Isochavibetol*. Bei der Verseifung eines durch Methylieren von *Isochavibetol* erhaltenen *trans-Propenyl-brenzcatechindimethyläthers* (F. 17°) mit alkoh. Kali unter Druck wurde *Isochavibetol* (F. 97°) u. *Isoeugenol* (F. 33°) erhalten. In gleicher Weise lassen sich *Isoeugenoläthyläther*, *Isochavibetoläthyläther* u. *Propenylbrenzcatechindiäthyläther* spalten. Man kann so von den aus *Safrol* leicht darstellbaren *Propenylbrenzcatechin-4-alkyläthern* zu den wertvolleren *3-Alkyläthern* gelangen. *Propenylbrenzcatechin-3-äthyläther* schm. bei 51°, *Propenylbrenzcatechindiäthyläther* bei 53°. (Riechstoffind. u. Kosmetik **8**. 61—62. April 1933.) Ellmer.

—, *Zinkstearat in der Kosmetik.* Vorzüge der Verwendung u. Vorschriften für Cremes. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. **19**. 127—28. 25/4. 1933.) Ellmer.

H. Stanley Redgrove, *Puder gegen Gesichtsröte.* Zur Verdeckung der Gesichtsröte werden grüne u. neuerdings auch malvenfarbige Puder gebraucht. Vorschriften zu einer farblosen u. zu gefärbten Grundlagen sowie zu daraus bereiteten, verschieden getönten Pudern. (Chemist and Druggist **118**. 573. 27/5. 1933.) Degner.

H. Schwarz, *Lippenpflege.* Herst. von Lippenpomaden. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. **19**. 125—26. 25/4. 1933.) Ellmer.

—, *Künstlicher Sonnenbrand.* Die Mittel zur Erzeugung oder Förderung eines sonnengebräunten Aussehens der Haut sind meist reines parfümiertes Oliven-, Sesam- oder Erdnußöl. Diesen können jedoch auch Farbstoffe, wie „Sonnenbraun Nr. 1734" oder Tormentillaextrakt, oder Stoffe, die unter Lichtwrkg. Braunfärbung bewirken, wie Chininsulfat oder Chlorophyll, zugesetzt werden. Vorschriften zu solchen Zubereitungen. (Chemist and Druggist **118**. 564. 27/5. 1933.) Degner.

Alfons Tede, *Sonnenbrandschutz und Hautbräunung.* Vorschriften für Krems, Puder u. Hautbräunungsfll. (Seifensieder-Ztg. **60**. 143—45. 1/3. 1933.) Ellmer.

O. Fernández und **M. De Mingo**, *Anwendung der Methode von Franchimont zur Bestimmung der Bestandteile ätherischer Öle.* Die Methode von Franchimont (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **89** [1879]. 711; Acetylieren mit Essigsäureanhydrid bei Ggw. von wenig konz. H_2SO_4) gestattet, leicht, schnell u. mit geringem Materialverbrauch quantitative Ergebnisse zu erhalten. Vff. geben Beispiele für die Best. von Thymol u. Menthol in verschiedenen äth. Ölen mit diesem Verf. (An. Soc. espan. Fisica Quim. **31**. 260—66. 15/4. 1933. Madrid, Fac. de Farm.) Willstaedt.

Robert Ernest Meyer, *Über die Berechnung von Estergehalt und Aldehydgehalt aus der „Esterzahl".* Für die Best. der zur Charakterisierung von äth. Ölen verwendeten EZ. berechnet sich EZ. = ccm·t/g (ccm = Anzahl ccm verbrauchter Lauge, t = Anzahl mg KOH in 1 ccm, g = g angewandter Substanz). Den %-Geh. an bekannten Estern eines Öles oder einer Mischung erhält man, indem man die erhaltene EZ. auf die theoret. EZ. der in Frage kommenden reinen Ester bezieht. Für Ester einbas. Säuren ergibt sich theoret. EZ. = 56 112/Mol.-Gew. u. %-Zahl = ccm·t/g·100/theoret. EZ. = ccm·t/g·100·Mol.-Gew./56 112. Für eine Anzahl von Estern hat Vf. den für den Faktor 100·Mol.-Gew./56 112 geltenden Wert ausgerechnet u. die entsprechenden Logarithmen in einer Tabelle zusammengestellt. — Für Aldehyde u. Ketone, die titrimetr. mit Hydr-

oxylaminchlorhydrat bestimmt werden sollen, gilt die gleiche Formel. Für die am häufigsten vorkommenden Aldehyd- u. Ketonbestst. wurden die Logarithmen für den Faktor 100·Mol.-Gew./56 112 ebenfalls ausgerechnet (Tabelle). (Dtsch. Parfüm.-Ztg. **19**. 75—76. 10/3. 1933.) Ellmer.

C. Griebel und **F. Weiß**, *Nachweis von p-Phenylendiamin und anderen Diaminen in Haarfärbemitteln.* Die Unterscheidung des p-Phenylendiamins von dem weniger giftigen p-Toluylendiamin gelingt einfach u. sicher mit Vanillin-HCl (vgl. C. **1930**. II. 593). Wenn möglich, ist mit Caporit das Chlorimid herzustellen u. durch F. 126—129° zu identifizieren. Methylchinondichlordiimid ist dagegen bei 69° bereits klar geschmolzen. Die bei Ggw. von p-Phenylendiamin durch Vanillin-HCl allmählich entstehende ziegelrote Färbung geht mit viel W. in Purpurviolett über, p-Toluylendiamin liefert bleibende Gelbfärbung. p-Aminodiphenylamin färbt sich bei der Rk. sogleich gelbrot unter Abscheidung von roten Tröpfchen (Krystallaggregaten). Gibt man zur wss. Lsg. der Chlorhydrate ein Körnchen PbO_2 u. schwenkt um, so färbt sich p-Phenylendiamin zunächst blaugrün, dann gelbbraun, p-Toluylendiamin grün, dann violett, p-Aminodiphenylamin violettblau, dann hellgraublau. Bei Ggw. von p-Aminodiphenylamin u. m-Phenylendiamin empfiehlt sich besondere Arbeitsvorschrift, deren Einzelheiten beschrieben werden. (Z. Unters. Lebensmittel **65**. 419—28. April 1933. Berlin, Pr. Landesanst. f. Lebensmittelchemie.) Groszfeld.

Georg Schicht A. G., Aussig, *Haarpflegemittel*, bestehend aus Schwefelsäureestern höherer Alkohole mit über 6 C-Atomen im Mol. (**Tschechosl. P. 40 850** vom 7/1. 1931, ausg. 10/9. 1932.) Schönfeld.

Isac Segal, Frankreich, *Puder*. Der *Puder* besteht aus 300 g *Kaolin*, 490 g *Talkum*, 100 g *Mg-Stearat*, 80 g *Reisstärke*, 30 g *Perlpuder* u. etwas *Farbstoff*. (**F. P. 743 043** vom 22/9. 1932, ausg. 22/3. 1933.) Schütz.

Rosette Claudia de Menasce, Ägypten, *Schönheitspuder*. Das *Mittel* besteht aus *ZnO* u. *Bi-Subnitrat* im Verhältnis von 1 : 2, dem noch eine geringe Menge *Chio-Mastik* zugesetzt ist. (**F. P. 742 987** vom 20/9. 1932, ausg. 21/3. 1933.) Schütz.

Ernest Frenot, Frankreich, *Herstellung von Schönheitsmitteln, besonders Kremen*. Man unterwirft die Mischung der den Krem bildenden *Fette* bei 60—80° der Einw. eines schwachen *elektr. Stromes* bis die M. leitend wird. Die erkaltete M. soll durch diese Behandlung leichter in die Haut eindringen u. auf ihr haften. (**F. P. 742 620** vom 19/12. 1931, ausg. 13/3. 1933.) Schütz.

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

A. R. Nees, *Zuckerrüben. — Beziehung von anorganischen Bestandteilen zum Zuckergehalt und zur Reinheit.* Der Betrag u. die Zus. der anorgan. Bestandteile der Zuckerrüben ergibt eine genaue Beziehung zu ihrer Reinheit u. dem Zuckergeh. Die Menge der Asche auf Trockensubstanz berechnet oder ihr Geh. an Ca- u. Mg bilden ein zuverlässiges Kriterium für die Qualität der Rüben. Beeinflußt wird der Betrag u. die Zus. der Asche vom Boden, den Witterungsverhältnissen, der Bodenbearbeitung etc. Die Ggw. von beträchtlichen Mengen von Nitraten im Boden ist nachteilig, da sie die Assimilation von gewissen unerwünschten anorgan. Bestandteilen, besonders Na u. Cl, anreizt u. dadurch das Verhältnis von l. zu unl. Nichtzuckerstoffen erhöht wird. (Ind. Engng. Chem. **25**. 462—65. April 1933.) Taegener.

F. Neuwirth, *Beschädigung der Zuckerrübe in der Vegetationszeit durch die warme Sonnenstrahlung.* (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. **57** (14). 281—86. 28/4. 1933.) Taeg.

Dm. Ivančenko und **V. Kasjanov**, *Sparvorscheidung.* Bei Vergleichsverss. zwischen den verschiedenen neuerdings vorgeschlagenen Vorscheideverff. hat die Vorscheidung nach Dědek-Vašátko die günstigeren Ergebnisse sowohl in der Filtrationsgeschwindigkeit als auch in der Beschaffenheit des Dünnsaftes ergeben. Auch die Reinheit der Dünnsäfte war nach dem Verf. von Dědek-Vašátko in allen Fällen besser als nach anderen Methoden. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. **57** (14). 290—92. 28/4. 1933.) Taegener.

Jiří Vondrák, *Studie über die Diffusion.* Die Zahl der geöffneten oder beschädigten Zellen in den Rübenschnitzeln beträgt etwa 34—41%. Bei der Diffusion geht also ungefähr ein Drittel des Saftes durch bloßes Ausspülen des Inhaltes der beschädigten Zellen (Zucker, Krystalloide u. Kolloide) in den Diffusionssaft über u. nur zwei Drittel werden durch wirkliche Dialyse durch die Zellmembranen gewonnen. — Der wirkliche

Reinigungseffekt des Diffusionsvorganges, der sich bei der osmot. Durchdringung des Zellinhaltes durch die Zellmembranen geltend macht, ist verhältnismäßig gering. Die günstigste Zus. weist der Saft der h. Diffusion auf, welcher auf 100 Teile Zucker am wenigsten Gesamt-N u. Eiweißstoffe, NH_3, Amide, Betain, Aschesubstanz u. organ. Nichtzuckerstoffe enthält, allerdings mehr schädlichen N u. Phosphor aufweist. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. **57** (14). 301—06. 12/5. 1933.) Taegener.

Kurt Solon, *Untersuchungen über die Zusammensetzung und Eigenschaften von Säften.* Bei Unterss. über die Zus. von Nachsäften, die durch Auslaugung von n. ausgelaugten Schnitzeln mit dest. W. im Verhältnis 1 : 1 erhalten wurden, zeigten die ungereinigten Säfte relativ hohe wirkliche Reinheiten. Gesamt-N-Geh. etwa 0,8—0,9% der Trockensubstanz, davon 0,2—0,3% als schädlicher N. — Bei Ablauf- u. Preßwässern ergab sich, daß die Ablaufwässer günstiger als die Preßwässer zusammengesetzt sind. Die wahren Reinheiten liegen bei Ablaufwässern zwischen 69 u. 73, bei Preßwässern zwischen 53 u. 58. Der N-Geh. der ersteren beträgt 0,4—0,5%, der der letzteren 1,5—1,8%. Bei den erstgenannten Zahlen sind 50% als schädlicher N, bei letzteren 80% als Eiweiß-N anzusprechen. In den gereinigten Nachsäften, Ablauf- u. Preßwässern war der Kalkgeh. am günstigsten in den gereinigten Ablaufwässern (0,75—0,95% der Trockensubstanz), am höchsten bei den Preßwässern (2,95—3,25%). Je nach den Bedingungen der Auslaugung schwankte er in den gereinigten Nachsäften zwischen 1,05 u. 2,10%. Für den Betrieb ergibt sich, daß sich eine Auslaugung bis auf 0,2% Zucker mit Vorteil betreiben läßt. (Zbl. Zuckerind. **41**. 357—61. 16/5. 1933.) Taegener.

Kercher, *Über die Ursachen der Verschiedenfarbigkeit der Saturationssäfte.* Außer den bekannten Ursachen der Farbverschlechterung der Saturationssäfte (Übersaturation in der 1. Saturation u. nicht genügend sorgfältige Filtration bei den 1. Pressen) stellte Vf. fest, daß auch die Schnelligkeit der Schlammpressenarbeit von wesentlichem Einfluß auf die Farbe der Säfte ist, da die Zeit, während welcher der Saft ohne zu fließen mit dem Schlamm in Berührung bleibt, ein farbbedingender Faktor ist. Der Schlamm, der die Farbstoffe nur in leichter Form auf seiner Oberfläche festhält, gibt sie ebenso leicht wieder ab, besonders wenn der aussaturierte Saft mit dem Schlamm bei höherer Temp. längere Zeit in Berührung bleibt. Dann gehen die ausgefällten Farbstoffe wieder in Lsg. u. rufen eine empfindliche Verfärbung der Säfte hervor. (Dtsch. Zuckerind. **58**. 442—43. 20/5. 1933.) Taegener.

Adolf Wendel und **Rudolf Weber**, *Über das Verhältnis von Asche zu organischem Nichtzucker in deutschen Rohzuckern der Kampagne 1932/33.* Das früher ermittelte, fast konstante Verhältnis von Asche zu organ. Nichtzucker von 1 : 1,70—1,80 hat sich in letzter Zeit insofern geändert, als der organ. Nichtzucker gegenüber der Asche vergangener Jahre niedriger erscheint (1 : 1,477). Nach Ansicht der Vff. scheint dies eine Folge der in neuerer Zeit ganz wesentlich verbesserten Reinigungs- u. Scheidungsverff. der Säfte zu sein. (Zbl. Zuckerind. **41**. 302—03. 6/5. 1933.) Taegener.

Naehring, *Asche und organischer Nichtzucker in den Rohzuckern der Zuckerfabrik Stöbnitz.* Besprechung der Faktoren, welche das Verhältnis von Asche zu organ. Nichtzucker in Rohzuckern beeinflussen. (Dtsch. Zuckerind. **58**. 461—62. 27/5. 1933.) Taeg.

H. Claassen, *Über das Verhältnis von Asche zu organischem Nichtzucker in den Produkten.* Aus den Analysenwerten von Rohzuckern lassen sich keine Schlüsse auf die Wrkg. der verschiedenen Saftreinigungsverff. ziehen. Der Prüfstein für die Wrkg. eines Reinigungsverf. ist u. bleibt die Melasse. (Zbl. Zuckerind. **41**. 320. 13/5. 1933.) Taegener.

Luiz Faria, *Betrachtungen über Zuckeranalysen.* Vf. betont die Notwendigkeit einer einheitlichen Methode zur Best. des Aschegeh. von Rohrzucker. Tabelle der Ergebnisse der Cl′- u. SO_4''-Beststs. in verschiedenen brasilian. Zuckersorten. (Rev. Soc. brasil. Chim. **3**. 165—72. Dez. 1932.) Willstaedt.

Hermann Buse, *Messung mit dem Pulferich-Photometer.* Beschreibung des Kugelreflektometers von Zeiss, welches eine gleichmäßige diffuse Beleuchtung des zu untersuchenden Gegenstandes ermöglicht, so daß die Fehlerquellen der Oberflächenstruktur ausgeschaltet sind. Dieser App. ist für Messungen, um schnell die Qualität eines Zuckers in seiner vorliegenden Form bestimmen zu können, nicht brauchbar. Die Farbmessungen von Lsgg. mit Hilfe des Pulfrich-Photometers werden durch diese Messungen des Reflexionsvermögens nicht berührt. (Zbl. Zuckerind. **41**. 290—91. 29/4. 1933.) Taeg.

K. Sandera, *Über die Entfärbung von Zuckerlösungen in der Polarimetrie mit aktiver Kohle.* Bei der physikal. Klärung von Zuckerlsgg. hängt die gleichzeitige Adsorption

von Saccharose u. Nichtzuckerstoffen von der Beschaffenheit des Adsorptionsmittels ab. Bei Anwendung von Carboraffin kann eine größere Entfärbung bei geringerer Herabsetzung der Polarisation erreicht werden. Aktivkohle eignet sich unter bestimmten Verhältnissen nach der Klärung mit chem. Mitteln als Ergänzungsklärmittel. Der Zusatz akt. Kohle nach der n. Klärung muß immer der Art der Vorklärung angepaßt werden. Die allmähliche Entfärbung charakterisiert die Klärung u. läßt auf die Nichtzuckerstoffe u. dabei indirekt auf den Saccharosegeh. schließen. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. **57** (14). 293—99. 5/5. 1933.) TAEGENER.

R. H. King, *Viscosität unreiner Rohrzuckerlösungen.* Vf. führte seine Unterss. mit einem rotierenden STORMER-Viscosimeter aus, das mit Invertzuckerlsgg. kalibriert war, die auf enzymat. Wege hergestellt waren. 12 Endmelassen aus den Philippinen ergaben, daß sämtliche Melassen eine verschiedene „krit." Viscosität besaßen; darunter ist jene Viscosität zu verstehen, die bei geringer Überschreitung einer gegebenen Trockensubstanz stark zunimmt. So veränderte sich die Viscosität bei Trockensubstanzen unter 79° nur wenig, zwischen 81 u. 85° Trockensubstanz nahm sie aber verschieden stark zu. Ferner wurden die Beziehungen zwischen Temp. u. Viscosität, Reinheit u. Viscosität, die Zunahme der Viscosität von Sirup zu Melasse u. der Einfluß der Größe von Zuckerkrystallen, die zu den Melassen gemischt waren, auf die Viscosität der so entstandenen Füllmassen untersucht. (Int. Sugar-J. **35**. 187—89. Mai 1933.) TAEG.

E. W. Rice und **P. Boleracki**, *Wasserbestimmung in Sirupen und viscosen Materialien.* Beschreibung eines Verf., bei dem nach näheren Angaben 0,25—0,30 g Substanz zwischen 0,007 mm dicken Ag-Folien gewogen, fein ausgerollt u. nach Trennung der Folien bei 60—70° 2—4 Stdn. im Vakuum getrocknet wurden. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **5**. 11—12. 15/1. 1933. Yonkers N. Y., National Sugar Refinery.) GD.

G. Steinhoff, *Stickstoffbestimmungsmethoden bei der Untersuchung von Stärkeprodukten.* Besprechung verschiedener Abänderungen des KJELDAHL-Verf. Angabe einer Arbeitsvorschrift. (Z. Spiritusind. **56**. 73—74. 6/4. 1933. Berlin, Forschungsanst. f. Stärkefabrikation.) GROSZFELD.

Soc. Industrielle et Agricole de la Somme, Frankreich, *Reinigen von Zuckersaft* durch Zusatz eines kolloidalen Prod., das etwa 10% Al_2O_3, 5% SiO_2, 25% Formaldehyd u. 60% W. enthält, u. zwar werden davon 450—700 g auf den Hektoliter zugesetzt. Der gebildete Nd. wird abfiltriert u. der Saft in üblicher Weise mit 50—65% der sonst benötigten Menge Kalk behandelt. (**F. P. 742 018** vom 12/11. 1931, ausg. 25/2. 1933.) M. F. MÜLLER.

Electrified Sugar Co., Los Angeles, übert. von: **Alfred Lima jr.**, Los Angeles, *Elektrolytische Reinigung und Klärung von zuckerhaltigen Flüssigkeiten.* Man arbeitet mit Elektroden aus *Al*, von denen wenigstens eine nicht mit der Stromquelle in Verb. steht, außer infolge der Leitfähigkeit des Elektrolytes während der Elektrolyse. Diese Elektrode wird geerdet. (**A. P. 1 905 295** vom 9/9. 1931, ausg. 25/4. 1933.) DREWS.

Aktiebolaget Separator, Stockholm (Erfinder: **O. E. Fröding**), *Gewinnung von Zucker aus bei der Reinigung von Zuckersaft erhaltenem Schlamm.* Der Schlamm wird nach dem Versetzen mit W. derart in einer Zentrifuge abgeschleudert, daß die Fl. in zwei Teile getrennt wird, die man kontinuierlich ableitet. Der eine Teil ist prakt. frei von Verunreinigungen. — Die benutzte Vorr. wird näher beschrieben. (Hierzu vgl. F. P. 678871; C. **1930**. II. 155.) (**Schwed. P. 73 359** vom 24/7. 1929, ausg. 29/12. 1931.) DREWS.

XV. Gärungsgewerbe.

C. Wehmer, *Zur Geschichte der Gärungscitronensäure.* Nach einer geschichtlichen Darst. der großtechn. Gewinnung von Citronensäure auf gärtechn. Wege — in Deutschland waren bereits 1892 die ersten Verss. dazu gemacht worden — werden die verschiedenen Gärverff. einschließlich der Patentliteratur ausführlich besprochen. (Chemiker-Ztg. **57**. 313—14. 22/4. 1933. Hannover, Techn. Hochsch.) SCHINDLER.

Joh. Dehnicke, *Neuzeitliches Dämpfen und Maischen.* Prakt. Angaben über Dämpfen der Kartoffeln u. Maischart. (Z. Spiritusind. **56**. 105—07. 25/5. 1933.) GD.

E. Lühder, *Schlempetrocknung.* Beschreibung der Wrkg. einer neuartigen Anlage von E. SEYFFERT in Düsseldorf. (Z. Spiritusind. **56**. 104—05. Brennerei-Ztg. **50**. 90—100. 14/6. 1933.) GROSZFELD.

Heinrich Niggemeyer, *Ein Beitrag zur „deckenlosen Gärung".* Es wird über 2-jährige Betriebserfahrungen mit den HALLERMANNschen Klärblechen berichtet. Bei der deckenlosen Gärung nach HALLERMANN tritt gegenüber der gewöhnlichen

Gärung eine beträchtliche Verzögerung des gesamten Gärverlaufs ein. Neben der wachstumshemmenden Wrkg. der unter den Klärblechen gestauten CO_2 hält Vf. das Fließen eines galvan. Stromes zwischen dem Kupferschwimmer u. den Aluminiumklärblechen für die Ursache der Gärungsbehinderung. Vergiftung der Hefezelle durch elektrolyt. gel. Kupfer ist wegen der minimalen im Bier nachgewiesenen Mengen Kupfer nicht anzunehmen. — Vergleichende Verss. ergaben, daß mittels Klärblechen je 100 hl Bier 6,8 kg Deckenmaterial zur Abscheidung kommen, während durch tägliches Abheben der Decke nur 5 kg Deckenmaterial erfaßbar sind. Die Analyse der auf den HALLERMANNschen Klärblechen ausgeschiedenen Deckenbestandteile ergab 16% Gesamtharz mit einem Geh. von 60% an Weichharzen plus Bittersäuren, was etwa 10% der Hopfengabe entspricht. — Bei einer Hopfengabe von 300 g je hl Ausschlagwürze u. darüber läßt sich mit Hilfe der deckenlosen Gärung ein Bier mit einer milden, dennoch kräftigen Bittere erzeugen. Bei Bieren mit einer Hopfengabe unter 300 g je hl Ausschlagwürze ist mittels Klärblechen zwar ein weniger bitteres Bier herstellbar; der gleiche Effekt läßt sich aber auch durch Verminderung der Hopfengabe erreichen. (Wschr. Brauerei **50**. 153—56. 20/5. 1933. Paderborn, Aktien- u. Vereinsbrauerei.) WIND.

P. Petit, *Einige Anwendungen der optischen Kontrolle.* Vorteile der opt. Unters. des Bieres zur Kontrolle der Filtration, zur Unters. pasteurisierter Biere, zur Feststellung der günstigsten Pasteurisationstempp. u. des Ganges der Abkühlung. (Brasserie et Malterie **23**. 49—54. 5/5. 1933.) BENTHIN.

E. Ehrich, *Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Bieres durch Filtration.* Von 8 verschiedenen Bierproben, die in den verschiedenen Stadien des Filtrierens entnommen waren, wurde Farbe, Viscosität, Oberflächenspannung u. Schaumvermögen bestimmt. Durch das Filtrieren werden vor allen Dingen Farbstoffe in nicht unwesentlichem Maße adsorbiert. Auch die Viscosität wird während der ersten halben Stunde des Filtrierens stärker vermindert. Oberflächenspannung u. Eiweißgeh. werden dagegen nicht wesentlich beeinträchtigt. Betreffs des Schaumvermögens sind die Resultate nicht ganz eindeutig. (Z. ges. Brauwes. **56**. 33—36. 6/5. 1933. Worms a. Rh., Brauerakad. u. Vers.-Stat. f. Brauerei u. Mälzerei.) WINDISCH.

H. Siegfried, *Schmieröl in Druckluft und seine Einwirkung auf die Schaumfestigkeit.* Inhaltlich ident. mit der C. **1933**. I. 2755 referierten Arbeit. (Svenska Bryggarefören. Månadsbl. svensk Bryggmästare-Tidn. **48**. Nr. 4. Suppl. 35—41; Bryggeritid. **36**. 59—65. Mai 1933.) WILLSTAEDT.

Max Hamburg, *Über das Elmocidesinfektionsverfahren und dessen Verwendung in der Brauerei.* Elmocid alkal. wurde in seiner Desinfektionswrkg. gegenüber Kulturhefe, Kahmhefe, Mucor, Penicillium u. Milchsäurebakterien geprüft. Die Abtötung der für die Brauerei in Betracht kommenden schädlichen Mikroorganismen erfolgt in ausreichender Weise; lediglich Penicillium zeigte eine größere Widerstandsfähigkeit. — Die keimtötende Wrkg. von Elmocid sauer ist eine ähnliche wie die des Elmocid alkal. Kulturhefe u. Milchsäurestäbchen wurden nach 2-std. Einw.-Dauer vollständig abgetötet. (Brau- u. Malzind. **26** (33). 59—61. 1/5. 1933. Wien, Inst. f. Gärungsindustrie.) WINDISCH.

H. Astruc und **A. Castel**, *Zuckerarten der Trauben und konzentrierten Moste.* Angaben über Geh. der Traubensäfte an Glucose u. Fructose u. ihr Verh. bei der Herst. u. Aufbewahrung der konz. Moste sowie über Best. des Eindickungsgrades auf Grund der D. (Rev. Viticulture **78**. 309—16. 18/5. 1933. Station Oenologique du Gard.) GD.

Joseph Khouri, *Vorläufige Untersuchungen über die Fluorescenz von Trockenbeerweinen im filtrierten ultravioletten Licht.* (Vgl. C. **1933**. I. 2327.) Die blaue Fluorescenz der Trockenbeerweine scheint nicht durch eine einheitliche Substanz, sondern durch einen Komplex verursacht zu sein. Sie kommt vor allem nichtflüchtigen Bestandteilen des Weines zu, da die bei 50° unter vermindertem Druck erhaltenen Destillate nur schwach fluorescieren. Wahrscheinlich handelt es sich um Kohlenhydrate u. Harze. (Bull. Acad. Méd. **107**. ([3] 96). 1027—29. 1932. Alexandrien.) KUTZELNIGG.

Alfred Mehlitz, *Zur enzymatischen Klärung von Süßmosten.* Prakt. Angaben u. Betonung des großen Fortschrittes des Verf. gegenüber der Tannin-Gelatineschönung. (Allg. dtsch. Konserven-Ztg. **20**. 348—50. 1/6. 1933. Geisenheim a. Rh., Vers.-Stat. f. gärungslose Früchteverwertung.) GROSZFELD.

W. Braun und **B. Bleyer**, *Grundsätzliches zur Analyse von Zuckergemischen.* (*Zugleich Erwiderung auf die Ausführungen von R. Laster.*) Krit. Bemerkungen zu LASTER (C. **1933**. I. 3015). (Wschr. Brauerei **50**. 142—43. 6/5. 1933. Weihenstephan.) GROSZFELD.

F. M. Wieninger, *Eine neue vorteilhafte Schnellstickstoffbestimmungsmethode.* Stickstoffbest. im Gersten- bzw. Malzfeinmehl mittels Selen als Katalysator nach der von Messman abgeänderten Kjeldahlmethode (vgl. C. **1932**. II. 2755). (Wschr. Brauerei **50**. 124. 22/4. 1933.) Antelmann.

Eugen Stich, Mannheim, *Vorrichtung zur Belüftung von Gärflüssigkeiten.* Um eine intensive Belüftung zu erreichen, die für das Hefewachstum außerordentlich günstig ist, muß die erforderliche Apparatur so ausgebildet sein, daß die Porenweite nicht 25 μ überschreitet. Die Luftbläschen sind dann in so großer Zahl u. derartig fein verteilt in der Fl., daß dieselbe milchig getrübt erscheint. (**Oe. P. 133 117** vom 29/1. 1930, ausg. 10/5. 1933. D. Prior. 24/2. 1930. Vgl. D. R. P. 567 518; C. **1933**. I. 1698.) Schindler.

United States Process Corp., übert. von: **Herman Heuser** und **Raymond S. Heuser**, Chicago, *Entfernung flüchtiger Bestandteile aus Gärflüssigkeiten.* A. enthaltende Fll. werden bei geringen Temperaturerhöhungen einer Dest. unterworfen, wobei abwechselnd mit Vakuum u. Überdruck gearbeitet wird. Eine dabei auftretende starke Schaumbldg. wird gegebenenfalls durch Überleiten von CO_2 verhindert. H_2 u. N_2 können ebenfalls dazu verwendet werden. (**A. P. 1 906 007** vom 4/6. 1931, ausg. 25/4. 1933.) Schindler.

Grasselli Chemical Comp., Cleveland, Ohio, übert. von: **Joseph Adam Jenemann**, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., *Milchsäure.* Techn. etwa durch Gärung erhaltene Milchsäurelsgg. werden zweckmäßig mit dem mehrfachen Vol. *Isopropyläther* etwa im Gegenstrom in einem Extraktionsapp. behandelt u. die von der wss. Schicht getrennte Äther-Milchsäurelsg. mit frischem W. z. B. auch im Gegenstrom in einem Extraktionsapp. extrahiert. Der abgeschiedene Isopropyläther kehrt in die erste Extraktion zurück. 2 Zeichnungen erläutern Extraktionskurven u. die verwendete Apparatur. (**A. P. 1 906 068** vom 2/3. 1931, ausg. 25/4. 1933.) Donat.

Pharmazeutische Werke „Norgine" Akt.-Ges. und **Siegwart Hermann**, Prag, *Verfahren zur Herstellung von Gluconsäure.* Auf *Kohlenhydrate*, insbesondere *Traubenzucker*, enthaltende Nährlsgg. werden nach Art des Schnellessigverf. in bewegtem Zustand gluconsäurebildende Bakterien, z. B. *B. gluconicum*, *industrium*, *Henneberg* u. ähnliche, die auf porösem Füllmaterial, wie Buchenholzspänen, Holzkohle, Koks, Holzwolle, Bimsstein u. dgl. verteilt sind, einwirken gelassen. Ein Gärraum von 1,75 l ergab aus 10%ig. Lsg. von techn. Traubenzucker in Bierwürze von 2° Ball bei 15—28° täglich 11,5 g Gluconsäure oder 13,1 g Ca-Gluconat. Mehrmals täglich wurde sterile Luft durch den Bildner gepreßt. (**Oe. P. 133 139** vom 19/7. 1932, ausg. 10/5. 1933.) Donat.

A. Riebecksche Montanwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Verfahren zum Denaturieren von Alkoholen* durch Zusatz von Leichtölen aus der Lignitdest., von Schieferölen oder Mineralölen, denen bis 0,05% Halogenderivv. von Phenolen zugesetzt sind. (**F. P. 743 498** vom 3/10. 1932, ausg. 31/3. 1933.) Schindler.

Hans Wittmann, Passau, *Verfahren und Vorrichtung zur Nachgärung in der Bierbrauerei.* Um eine bessere Klärung, besonders von obergärigem Bier zu erreichen, ferner um die bisher übliche Flaschennachgärung dieser Biere zu umgehen, kann in einem näher beschriebenen Gefäß, dessen Mantel oben u. unten doppelt ausgebildet ist, durch Einw. eines Wärme- oder Kältemittels in diesem Mantel die Gärführung nach Belieben des Brauers geregelt werden. (**D. R. P. 576 794** Kl. 6 b vom 30/8. 1931, ausg. 20/5. 1933.) Schindler.

Rudolf Pachmauer, Wien, *Verfahren zur Herstellung von alkoholarmen bzw. praktisch alkoholfreien Bieren aus Malz und Hopfen* durch Anwendung einer Druckvergärung bei 2—3 at, wobei eine ebenfalls unter Druck (2—4 at) gezüchtete, niedrigvergärende Hefe benutzt wird. Hat sich bei 6—10° etwa 0,5% A. gebildet, so wird sofort unter Druck filtriert u. dann pasteurisiert. (**Oe. P. 133 128** vom 30/4. 1931, ausg. 10/5. 1933.) Schindler.

XVI. Nahrungsmittel. Genußmittel. Futtermittel.

J. Puyal und **Isabel Torres**, *Die chemische Zusammensetzung der spanischen Nahrungsmittel.* I. *Nahrungsmittel pflanzlicher Herkunft.* Vff. haben in einer Reihe span. Nahrungsmittel pflanzlicher Herkunft Beststs. des Geh. an *W.*, *Asche*, *K*, *Ca*, *Kohlehydraten*, *Eiweißstoffen* u. *Fett* ausgeführt u. daraus die kalor. Werte dieser Nahrungsmittel berechnet. Betreffs der einzelnen Ergebnisse muß auf die Tabellen

im Original verwiesen werden. (An. Soc. espan. Fisica Quim. **31**. 74—80. Jan. 1933. Santander, Casa de Salud Valdecilla.) Willstaedt.

J. Puyal und **Isabel Torres**, *Die chemische Zusammensetzung der spanischen Nahrungsmittel.* II. *Fische des kantabrischen Meeres.* III. *Fleisch.* IV. *Milch und Käse.* (I. vgl. vorst. Ref.) (An. Soc. espan. Fisica Quim. **31**. 81—86. 87—90. 91—96. Jan. 1933.) Willstaedt.

—, *Allgemeines über den Säuregehalt von Obst und den Milchsäurezusatz bei Obstprodukten.* Besprechung der verschiedenen Vorteile eines Milchsäurezusatzes. (Allg. dtsch. Konserven-Ztg. **20**. 354—55. 1/6. 1933.) Groszfeld.

Guido Marucco, *Über kandierte Früchte.* (Vgl. C. **1933**. I. 1214.) Vorschriften zur Herst. der Kandierungszuckerlsgg. (Ind. ital. Conserve aliment. **8**. 126—28. Mai 1933.) Grimme.

Franz Krczil, *Entgiftung von Kaffee durch aktive Kohle.* Hinweis auf die akt. Kohle *Kaffeeraffin*, bei der die Aufnahmefähigkeit für Aroma- u. Extraktstoffe durch Beladung mit Zuckerkaramel vermindert, die für Coffein u. Röstbitterstoffe aber erhalten geblieben ist. (Umschau Wiss. Techn. **37**. 236—37. 25/3. 1933.) Groszfeld.

W. J. Caulfield und **W. H. Martin**, *Die Verwendung pflanzlicher Stabilisierungsmittel in Eiskrem.* Bei 5 solchen Mitteln waren Pflanzengummi die wirksamen Stoffe, der Gummigeh. soll etwa 0,1% der Eiskremmischung betragen. Die Mittel zeigten keinen merklichen Einfluß auf Säure, Viscosität oder Zus. einer Einheitseiskremmischung. Die Mischung ließ sich nicht so schnell gefrieren oder zu Schaum schlagen wie die mit Gelatine stabilisierte. Bei 2 Proben trat bei 40° schädliche Serumabscheidung in 24—48 Stdn. nach der Herst. ein. Die Schmelzresistenz der Proben war dieselbe wie bei Stabilisierung mit Gelatine, in der Güte des fertigen Eiskrems bestanden keine prakt. Unterschiede. (J. Dairy Sci. **16**. 265—70. Mai 1933. Manhattan, Kansas Agricult. Experim. Stat.) Groszfeld.

Randall Whitaker, *Einige Faktoren, die die Krystallisation von Lactose in Eiskrem beeinflussen.* Besprechung des Einflusses verschiedener Faktoren, wie Zus. der Mischung, Gefrierbehandlung, Härtungsgrad, Verpackungsverf., Entw. von Krystallen in der Eiskremmasse, Temp.-Schwankungen, mechan. Erschütterungen, Ggw. von Krystallkeimen, Pasteurisierungstemp. der Mischung, Ggw. von Nußteilchen u. Ausmaß der Klumpenbldg. der Fettkügelchen. (J. Dairy Sci. **16**. 177—202. Mai 1933. Baltimore, Maryland, National Dairy Prod. Corp.) Groszfeld.

W. H. E. Reid und **M. E. Powell**, *Sandigkeit in Nußeiskrem.* Die durch Ausscheidung von *Lactosekrystallen* bedingte Sandigkeit wird begünstigt durch Ggw. von Nüssen, h. Erschütterung, hohen Geh. an fettfreier Milchtrockenmasse, verzögert durch gelatinierte Nüsse, Nußfruchteiskrem, Kakaomasse, gezuckerte Nüsse. (Ice Cream Trade J. **29**. Nr. 5. 41—44. Mai 1933. Univ. of Missouri.) Groszfeld.

F. B. Baldwin und **W. B. Combs**, *Gefriermilch und Gesundheit.* Auch bei Verabreichung an Kinder wurden keine Schäden durch Gefriermilch beobachtet. (Milk Plant Monthly **22**. Nr. 5. 42—43. Mai 1933. Univ. of Minnesota.) Groszfeld.

R. J. Ramsey und **P. H. Tracy**, *Ranziger Geschmack in Rohmilch.* Kuhgeschmack, ranziger u. seifiger Geschmack in Rohmilch beruhen auf Veränderung des Butterfettes u. sind kennzeichnend für die verschiedenen Stufen der Rk. Oxydations-Red.-Umsetzungen spielen bei dem Vorgange keine Rolle. Mit den Geschmacksänderungen geht Zunahme der titrierbaren Säure einher, was auf Hydrolyse des Butterfettes hindeutet. Das Agens der Hydrolyse wird durch Pasteurisierung inaktiviert, durch Homogenisierung aktiviert. Zwischen den Erregern der Talgigkeit u. Ranzigkeit in Milch mit Cu-Salzen besteht antagonist. Rk. (Milk Plant Monthly **22**. Nr. 5. 44—45. 48. Mai 1933. Univ. of Illinois.) Groszfeld.

S. M. Weisberg, **A. H. Johnson** und **E. V. Mc Collum**, *Laboratoriumsuntersuchungen über die Chemie von weichgerinnender Milch.* Die Rolle der Serumbestandteile bei der Art der Gerinnung ist nur gering, während die Suspensoidphase die weichgerinnende Milch von der hartgerinnenden unterscheidet, wobei Fett, Casein u. Ca-Phosphat auf Grund ihrer Konz. u. ihres Verteilungsgrades den Gerinnungscharakter entscheidend beeinflussen. Unterschiede in der Zus. der Caseine aus beiden Milcharten wurden nicht gefunden, sind jedoch möglich. (J. Dairy Sci. **16**. 225—47. Mai 1933. Baltimore, Maryland, National Dairy Prod. Corp.) Groszfeld.

Constantino Gorini, *Azidoproteolyten und thermophile Bakterien bei der Pasteurisierung der Milch.* (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. I. **127**. 357—60. 30/1. 1933. — C. **1931**. I. 3069.) Groszfeld.

G. Salvioli, *Das Verhalten der Milch bei Zusatz einiger Farbstoffe und kolloidaler Metalle.* Beschreibung des Verh. von Frauenmilch, Kuhmilch u. Milch anderer Tiere bei Mischung mit Carmin, Cochenille u. kolloidem Ag, wobei jede Milch ein eigentümliches Verh. zeigte. Über Einzelheiten vgl. Original. Pferde- u. Eselsmilch verhalten sich fast wie Frauenmilch, Schafmilch ähnlich wie Kuhmilch. Menschliches Colostrum ist durch die Probe gut von Frauenvollmilch zu unterscheiden. (Jb. Kinderheilkunde [3] **89** (139). 242—52. Mai 1933. Siena, Kgl. Univ.) Groszfeld.

Michel Polonovski und **Marcelle Thomas**, *Jahreszeitliche Schwankungen und Jahreszyklus der Kennzahlen der Butter von Nordfrankreich.* Statist. Feststellungen über VZ., RMZ., PZ., JZ., Planchon-Z. u. W.-Geh. Tabellen u. Kurven. Über Einzelheiten vgl. Original. (Lait **13**. 249—64. 466—74. 583—85. Mai 1933. Lille, Fac. de Méd.) Groszfeld.

R. B. Mc Cammon, **W. J. Caulfield** und **M. M. Kramer**, *Calcium und Phosphor in unter bestimmten Bedingungen hergestelltem Käse.* Verss. mit 54 Käseproben, darunter Lab- u. Säuretypen von Koch-, Rahm-, Neufchatel-, Cheddar- u. Schmelzkäse, Best. von Ca, P u. N. Die Calorienwerte lagen zwischen 4,81 u. <1 cal/g. Cheddar- u. selbstbereiteter Schmelzkäse enthielten etwa $^1/_3$, käuflicher Schmelzkäse $^1/_4$, Koch- u. Neufchatelkäse $^1/_6$—$^1/_{10}$, Rahmkäse $^1/_{14}$% Protein. Der Unterschied im Ca-Geh. bei Lab- u. Säuretypen von Kochkäse war nicht bedeutend. Cheddarkäse enthielt aber fast 10-mal mehr Ca als Weichkäse. Etwa 20% des Milch-Ca werden bei Weichkäsen, 80% bei Cheddarkäse zurückbehalten. Der P-Geh. variiert mit dem Proteingeh. Etwa 37% des Milch-P werden in Weichkäsen, 38% in Cheddarkäse zurückgehalten. (J. Dairy Sci. **16**. 253—63. Mai 1933. Manhattan, Kansas Agricult. Experim. Stat.) Groszfeld.

Renwick H. Leitch, *Das Aufhören der Milchsäuregärung bei der Käseherstellung.* Der bei der Käsebereitung störende Mißstand war weder durch spezif., aus Infektion der Milch stammende Bakterien, noch durch Beimischung von Rinderblutserum, sondern durch einen restriktiven Faktor in der Milch selbst bedingt. Solche anormale Milch beruht auf pathol. Zuständen, nicht auf Fütterungseinflüssen. Zur Bekämpfung des Fehlers erwies sich Zusatz von Citronensaft als wirkungslos. Dagegen gelang durch Verwendung von mit Oidium lactis infizierter Milchsäurekultur Stimulation der Gärung bis n. bei mit Reinkultur äußerst langsam arbeitender Milch. (Lait **13**. 529—41. Mai 1933. West of Scotland, Agricult. Coll.) Groszfeld.

F. A. Vorhes jr., *Eine statistische Behandlung zur Ermittlung der Genauigkeit von Methoden zur Auswertung analytischer Ergebnisse mit besonderer Beziehung zu bestimmten Eiprodukten.* Ableitung von 16 Berechnungsformeln für den Geh. von Eibestandteilen an Gesamt-N, wasserl. N u. Gesamt-P_2O_5 auf Grund der Mischungsregel. (J. Ass. off. agric. Chemists **16**. 113—27. 15/2. 1933. Washington, U. S. Food and Drug Administration.) Groszfeld.

Karl Beck und **Heinz Urack**, *Über die Arnoldsche Reaktion mit Nitroprussidnatrium auf Eiweißstoffe sowie über die Denaturierung des Fleischeiweißes durch konzentrierte Harnstofflösung.* Beste Ausführungsform der Rk.: Zu 2 ccm einer bei Zimmertemp. hergestellten 3%ig. Lsg. des Proteins in W. + Harnstoff (1:1) gibt man 3 Tropfen 2-n. NH_3-Lsg. u. 20 mg Nitroprussid-Na: Rosafärbung über schön himbeerrot allmählich zu Rosa u. Gelbbraun verblassend. Bei erst nach Red. reagierenden Proteinen gibt man zur ammoniakal. Lsg. 2 Tropfen 10%ig. KCN-Lsg. u. erst nach 2 Min. das Nitroprussid-Na. Die Rk. tritt noch mit 1% Eiweiß in der Mischung ein. *Pseudosulfhydrylrk.* (durch Zers. von Nitroprussid-Na) nach Ramsden (C. **1931**. II. 654) tritt mit 2 Tage alten Lsgg. ein u. wird im Gegensatz zur echten Rk. mit H_2O_2 nicht aufgehellt. Die konz. Harnstofflsg. scheint eine Quellung der Proteine hervorzurufen. Bei Milch (nach Zentrifugieren) war die Rk. nach Pasteurisierung, noch mehr nach Aufkochen, stärker als bei frischer. 0,5% Formaldehyd verhindern die Rk. ,0,2% schwächen sie, 0,1% nicht mehr. Bei Käse war die Rk. viel stärker als bei frischer Milch, auch bei Lab- u. Säurecasein (Anzeichen von Denaturierung des Caseins). In Liebigs Fleischextrakt sind mit der Rk. nachweisbare Eiweißstoffe nicht mehr vorhanden. Auch durch Auskochen gewonnene Fleischfasern bestehen nach der Rk. aus denaturiertem Eiweiß. Die Präzipitate der biol. Präzipitinrk. liefern die Rk. erst nach Red. mit KCN u. sind daher echte Proteine. — Bei Behandlung von frischem *Fleisch* mit konz. Harnstofflsg. geht ein Teil des Eiweiß allmählich in Lsg. u. wird durch Verdünnung mit W. wieder ausgefällt. Die Unters. dieses gel. Anteiles im Vergleich zum ungel. bleibenden Rest nach van Slyke (vgl. C. **1929**. I. 1954) liefert prakt. Übereinstimmung in der N-Verteilung. Mol. Verteilung von Histidin: Arginin: Lysin = 3:4:4. Weitere Einzelheiten

in Tabellen. (Z. Unters. Lebensmittel **65**. 399—418. April 1933. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) Groszfeld.

Th. Merl und **M. Fraitzl**, *Zum Kapitel: Malzkaffeefälschungen.* Eine ungenügende Maltolzahl (vgl. C. **1930**. II. 3476) zeigt bei ungenügender Blattkeimlänge ungenügende Mälzung, bei genügender Blattkeimlänge Verwendung getriebener Gerste oder ungenügende Röstung oder beide Mängel an. (Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. **1933**. 74—76. 30/5. München, Staatl. Unters.-Anst. f. Nahrungs- u. Genußmittel.) Groszfeld.

C. Griebel, *Zur Bestimmung der Chlorogensäure in rohem und geröstetem Kaffee.* Die von Hoepfner (C. **1933**. I. 1041) angegebene Vorschrift zur Best. der Chlorogensäure eignete sich zur Ermittlung einer bei der Druckbehandlung des Kaffees auftretenden Veränderung; doch wurde statt mit Aceton, das etwas Chlorogensäure l., mit PAe. entfettet. Durch Farbmessung mit dem Absolutcolorimeter von Leitz wurde für blaues Licht ($\lambda = 462$ mμ) ein spezif. Extinktionskoeff. von 15,6 erhalten. Durch Behandlung mit W.-Dampf 2 Stdn. bei 2 atü trat nach 3 Verss. keine Verminderung des Chlorogensäuregeh. ein, eine erhebliche beim Röstvorgang. Spaltung der Chlorogensäure mit Alkali (Vorschrift im Original) liefert prakt. gleiche Ergebnisse wie das colorimetr. Verf. (Chemiker-Ztg. **57**. 353—54. 6/5. 1933. Berlin, Preuß. Landesanst. f. Lebensmittelchemie.) Groszfeld.

R. Hofmann, *Über eine neue Mikromethode zur Bestimmung des Nicotins.* (Vgl. C. **1933**. I. 3813.) Vf. gelingt es, nach der Methode von Degrazias (Mitt. d. österr. Tabakregie **4** [1910]. 149) das gesamte Nicotin von 1 g Tabak in 100 ccm Destillat quantitativ von Albumin u. nichtflüchtigen Alkaloiden zu trennen. Die Nicotinmikrobestimmungsmethode besteht in der Fällung mittels Silicomolybdänsäure, nach 24-std. Stehenlassen Filtrieren des Nd. mittels der von der Berliner Porzellanmanufaktur in den Handel gebrachten Filterstäbchen, Reduzieren des Nd. mit ammoniakal. Glycerinlsg. u. Colorimetrieren der entstandenen Molybdänlsg. — Während die volumetr. Bestimmungsmethoden eine Fehlergrenze von bis 11% aufweisen, zeigen die (in der Veröffentlichung genau beschriebenen) vom Vf. gemeinsam mit **J. Vlădescu** ausgeführten Messungen maximal 1,5% Abweichungen von den gravimetr. erhaltenen Resultaten. Die Methode ist brauchbar bei Nicotinmengen < 2 mg. (Bul. Cultivărei Fermentărei Tutunului **21**. 357—66. [367—73.] Juli/Sept. 1932. Bukarest, Lab. f. analyt. Chem. der pharmazeut. Fakultät.) Gurian.

—, *Analysenmethoden für Milchprodukte.* Wiedergabe vorgeschlagener Einheitsmethoden des zuständigen Committee der Amer. Dairy Science Association. (J. Dairy Sci. **16**. 277—88. Mai 1933.) Groszfeld.

—, *Die mikrobiologische Butteranalyse.* Vorgeschlagene Einheitsmethoden. (Vgl. vorst. Ref.) (J. Dairy Sci. **16**. 289—99. Mai 1933.) Groszfeld.

—, *Die chemische Butteranalyse.* Vorgeschlagene Einheitsmethoden. (Vgl. vorst. Ref.) (J. Dairy Sci. **16**. 300—06. Mai 1933.) Groszfeld.

Ústředni Spolek Československého Průmysln Cukrovarnického und **Vladimir Staněk**, *Nährpräparate aus Keimlingen und Ölsamenpreßrückständen.* Maiskeime oder Preßkuchen von Erdnüssen, Mohnsamen etc. werden höherer Temp. (120°) ausgesetzt u. dann mit Ä., Bzn. u. dgl. extrahiert. (**Tschechosl. P. 41 084** vom 12/2. 1930, ausg. 25/9. 1932.) Schönfeld.

Mühlenchemie G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Erhöhung der Backfähigkeit von Mehl*, dad. gek., daß dem Mehl ein Gemisch von Ammonpersulfat, primärem Calciumphosphat u. Kaliumcitrat, gegebenenfalls zusammen mit Füllmitteln, zugesetzt wird. (**D. R. P. 577 238** Kl. 53c vom 20/5. 1923, ausg. 26/5. 1933.) Jül.

Albert K. Epstein und **Benjamin R. Harris**, Chikago, *Backhilfsmittel zur Brotbereitung und seine Herstellung.* Zu Mehl oder Stärke als Grundsubstanz werden etwa 25% Sojabohnenmehl u. Alkalibromate oder -chlorate neben Harnstoff u. sauren Phosphaten zugegeben. Die Chemikalien jedoch nur in so geringen Mengen, daß sie keine bleichende Wrkg. ausüben, sondern nur die Enzyme aktivieren. (**A. P. 1 907 764** vom 18/2. 1931, ausg. 9/5. 1933.) Schindler.

Swift & Co., Chicago, *Herstellung von Mürbemachmitteln.* Bei wenig über dem F. liegenden Tempp. geschmolzenes Schweineschmalz o. dgl. wird plötzlich so weit unterkühlt, daß bei der erst im Versandbehälter eintretenden Krystallisation die Temp. der M. infolge der Krystallisationswärme bis in die Nähe des F. steigt. (**E. P. 389 389** vom 19/8. 1932, ausg. 6/4. 1933.) Jülicher.

Emmy Hidde, Hamburg, *Verfahren zum Frischhalten von Früchten, anderen Nahrungs- und Genußmitteln und sonstigen verderblichen Stoffen.* Die Früchte u. dgl. werden auf ca. + 1° gekühlt u. in auf dieselbe Temp. vorgekühlte, mit Torfplattenisolierung versehene Kisten eingelegt. (**E. P. 390 382** vom 20/7. 1932, ausg. 27/4. 1933. D. Prior. 18/6. 1932.) JÜLICHER.

Ferdinand Tarnawski, Tschechoslowakei, *Konservieren von Gurken.* Die Gurken u. dgl. Früchte werden in starker Salzlsg. der Gärung unterworfen, entwässert, in die Konservenbüchsen gebracht, mit gezuckerter Essigsäure übergossen u. sterilisiert; man verwendet zweckmäßig eine 2%ig. Essigsäure, enthaltend 250 g Zucker auf 5 l Fl. (**Poln. P. 15 904** vom 13/6. 1929, ausg. 30/5. 1932. Tschechosl. Prior. 18/10. 1928.) SCHÖNFELD.

Ferd. Tarnawski, Tschechoslowakei, *Konservieren von Gurken u. dgl. Früchten.* Die geschälten Gurken werden in 2 Teile geteilt, die Samen entfernt, mit Salz angerieben u. in Fässer gelegt, wo sie 2 Tage beschwert werden. Hierauf werden sie mit h. W. abgebrüht, in Konservendosen gelegt, gegorene Senfsamen zugesetzt usw., u. das Ganze mit zuckerhaltiger Essigsäure übergossen u. nach Verschließen sterilisiert. (**Poln. P. 15 905** vom 13/6. 1929, ausg. 30/5. 1932. Tschechosl. Prior. 16/11. 1928.) SCHÖNFELD.

Louise Josephine Eugenie Rasmussen, Kolding, *Konservieren von Meerrettich* zwecks späterer Verwendung an Stelle von frischem Meerrettich, dad. gek., daß der gegebenenfalls zerschnittene oder zerkleinerte Meerrettich mit verd. oder konz. Essigsäure ohne Erwärmen befeuchtet wird. (**Dän. P. 44 268** vom 27/3. 1930, ausg. 22/6. 1931.) DREWS.

Continental Can Co., Inc., New York, übert. von: **Ronald B. Mc Kinnis**, Pittsburgh, *Produkt aus geröstetem Kaffee.* Man zerkleinert geröstete *Kaffeebohnen* u. preßt daraus auf mechan. Wege *Flocken* von solcher gleichmäßigen Feinheit, daß die in ihnen enthaltenen Kaffeebestandteile für ein Extraktionsmittel gleichmäßig zugänglich sind. (**A. P. 1 903 362** vom 21/7. 1932, ausg. 4/4. 1933.) SCHÜTZ.

Moorman Mfg. Co., Chicago, übert. von: **Paul Caldwell**, Quincy, Illinois, V. St. A., *Mineralisches Futtermittel.* Rohphosphate werden dadurch in als Futtermittel geeignete Nährsalze übergeführt, daß ein feingemahlenes Gemisch aus Rohphosphat u. kohlehaltigem Material in einer oxydierenden Atmosphäre auf Tempp. von 900—1100° bis zur Sinterung des Rohphosphats erhitzt wird, worauf man das gesinterte Rohphosphat in Ggw. eines genügenden Überschusses an O_2 bzw. Luft bei solchen Tempp. (1400 bis 1450°) calciniert, daß ein wesentlicher Teil des F-Geh. im Rohphosphat verflüchtigt, jedoch eine Schmelzung u. Red. des Phosphats vermieden wird. (**A. P. 1 902 832** vom 29/10. 1931, ausg. 28/3. 1933.) KARST.

Anthonius Marinus van Doorn, Utrecht, *Filterblatt, insbesondere zur Bestimmung von Milchschlamm.* Das Filterblatt besteht aus zwei miteinander z. B. durch Zusammen-, kleben, gegebenenfalls in Verb. mit Falzen, vereinigten Papierlagen, welche Löcher der gewünschten Größe aufweisen. Zwischen den Lagen befindet sich ein Wattestück, so daß die entsprechenden Löcher vollständig abgedeckt sind. (**Dän. P. 43 897** vom 24/3. 1930, ausg. 23/3. 1931. Holl. Prior. 27/9. 1929.) DREWS.

Ministry of Agriculture and Fisheries, Bulletins. — 13, Home-grown feeding stuffs. London: H. M. S. O. 1933. 6 d. net.

Ministry of Agriculture and Fisheries, Bulletins. — 21, Domestic preservation of fruit and vegetables. 3rd ed. London: H. M. S. O. 1933. 1 s. net.

Ministry of Agriculture and Fisheries, Bulletins. — 45, Fruit and vegetable production for commercial canning. 2nd ed. London: H. M. S. O. 1933. 2 s. net.

XVII. Fette. Wachse. Wasch- u. Reinigungsmittel.

B. T. Ardashev, *Chemische Entfaserung von Baumwollsamen und industrielle Verwertung der Samenhaare.* Wird *Baumwollsamen* zur Ölgewinnung oder Aussaat benutzt, so sind die dem Samen in einer Menge von 8—10% anhängenden Fasern (*linters*) lästig. Mechan. Entfernung ist unwirtschaftlich. Chem. Entfernung ist möglich durch Behandlung der Samen mit H_2SO_4 von über 90% während 15—20 Min., wobei die Linters in Glucose übergehen u. die Keimfähigkeit der Samen nicht leidet. Besser ist Behandlung mit gasförmiger HCl; bei 20° genügt eine Behandlung von 15—30 Min., bei 40—60° eine von 7 Min., eine Temp. von 60° darf nicht überschritten werden. Die durch HCl zu einem spröden, abbürstbaren Pulver verwandelten Linters stellen, wie

Vf. ausführlich darlegt, eine stark abgebaute, erheblich alkalilösliche Cellulose dar, die für Lacke sowie zur A.-Erzeugung gebraucht werden kann. (Ind. Engng. Chem. **25**. 575—81. Mai 1933.) Friedemann.

Manuel Castellá Goday, *Technologie der reinigenden Wirkung und Vergleich der Eigenschaften verschiedener üblicher Seifen.* (Afinidad **12**. 494—96. 515—19. **13**. 538 bis 542. Jan. 1933.) Willstaedt.

D. Burton und **G. F. Robertshaw**, *Die Analyse sulfonierter Öle.* (*Kommissionsbericht*). Teil 3. (2. vgl. C. **1933**. I. 2888.) Zunächst wird gezeigt, daß die Fraktionierung nach Schindler das Unverseifbare in einem mineralölhaltigen Sulfonat des Handels nicht richtig angibt. Ferner werden die Fehler der verschiedenen Verff. zur Best. des Verseifbaren [Isolierung der Fettsäuren, Berechnung als Glyceride aus der VZ., Differenzbest. aus 100 — (W.-Geh. + Asche + Unverseifbares)] ausführlich besprochen. Zur Best. des Neutralfettes wird die Wizöff-Methode als die beste empfohlen. Doch ist auch sie im Verhältnis zu der Mannigfaltigkeit der nach Vff. möglichen Strukturtypen bei Fettschwefelsäureestern u. ähnlichen Verbb. nicht sehr ergiebig. Auch die provisor. A.L.C.A.-Methode u. die Vorschläge von Hart (C. **1929**. II. 3196) werden erörtert. Die Bedeutung der J_2-, Hexabromid- u. AZ., sowie der anorgan. Salze bei der Fettanalyse wird behandelt. Zum Schluß wird noch auf die Best. einiger besonderer Größen, z. B. der mit W.-Dampf flüchtigen unverseifbaren organ. Stoffe, u. auf die Prüfung des Emulsionsvermögens hingewiesen. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists **17**. 293—320. Mai 1933.) Seligsberger.

—, *Ermittlung des Fettsäuregehaltes in flüssigen Seifen.* Aus einem gemessenen Vol. fl. Seife werden im „Cassiakölbchen" mittels HCl die Fettsäuren in Freiheit gesetzt u. durch Erwärmen die Fettsäureschicht in den graduierten Kolbenhals getrieben. Aus der abgelesenen Menge Fettsäure berechnet sich der Prozentgeh. bei einer durchschnittlichen D. der Fettsäuren von 0,9 nach folgender Formel: Abgelesenes Fettsäurevol. × 100 × 0.9/eingefülltes Seifenvol. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. **19**. 149—50. 10/5. 1933.) Ellm.

Curt Gropengießer, Frankreich, *Herstellung stabiler Gele aus Lebertran.* Lebertran wird gegebenenfalls in Mischung mit Stearin unter hohem Druck in Eigelb fein bis zur Größe unter 1 μ zerstäubt u. mit einer wss. Lsg. eines organ. Schutzkolloids vermischt. Die Gele finden als Konservierungsmittel für Leder u. Faserstoffe Verwendung. (**F. P. 743 829** vom 8/10. 1932, ausg. 7/4. 1933.) Richter.

Curt Gropengiesser, *Herstellung von Margarine.* Durch Einspritzen von Fett in Magermilch unter hohem Druck wird ein ca. 35%ig. Kunstrahm hergestellt, der nach Pasteurisierung u. Ansäuerung in üblicher Weise ausgebuttert wird. (**F. P. 743 614** vom 6/10. 1932, ausg. 4/4. 1933.) Jülicher.

Hanseatische Mühlenwerke Akt.-Ges., Hamburg, *Verfahren zum Veredeln von Margarine* durch Zusatz von Pflanzenphosphatiden, gek. durch die Verwendung des nach Anspruch I des Patents 480480 (C. **1929**. II. 3080) aus Sojabohnen gewonnenen gereinigten phosphatidhaltigen Gemisches. (**D. R. P. 576 102** Kl. 53h vom 2/7. 1926, ausg. 6/5. 1933.) Jülicher.

Tamaki, Osaka, *Herstellung von Seife.* Reisöl, Insektenpuppenöl, Abfallöle oder andere schwer zu reinigende Fette oder Öle werden durch Zusatz von mineralsäurehaltigen Alkoholen u. Erwärmen in Methyl- oder Äthylester übergeführt, nach Abdest. des überschüssigen A. mit W. gewaschen, unter 2—3 mm Druck dest. u. mit KOH oder NaOH verseift. (**Japan. P. 98 925** vom 19/2. 1932, ausg. 6/1. 1933.) Buchert.

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

G. Frische, *Das Bleichen gewaschener Seidenkleider.* Man bleicht mit H_2O_2, Perborat oder mit $KMnO_4$ u. Bisulfit, z. B. mit 1—2 g $KMnO_4$/l u. nachfolgender Behandlung mit 6—8 g Bisulfit/l. Gute Resultate gibt auch die Behandlung in angesäuerter Perboratlsg., z. B. bei 25° mit 7—10 g Perborat/l u. Säure bis zur schwach sauren Rk. (Dtsch. Färber-Ztg. **69**. 223—24. 21/5. 1933.) Friedemann.

—, *Sauerstoffbleiche des Strohes.* Ein Bad von 100 l besetzt man mit 1300 bis 1800 g H_2SO_4 konz. u. 1000—1300 g Na_2O_2 u. bleicht bei 40—50° ein bis drei Tage. Nach leichtem Antrocknen wird mit 3—5 g Oxalsäure/l bei 40—50° nachbehandelt,

gespült u. mit Sodalsg. (1—2 g/l) fertiggemacht. Eine schwache Bleiche des Strohs ist auch durch Schwefeln zu erreichen. (Dtsch. Färber-Ztg. **69**. 224. 21/5. 1933.) Friede.

Rich. Walter, *Was ist bei der Rohgarnmercerisage zu beachten?* Die Bedingungen, unter denen entgegen der Behauptung in dem gleichlautenden Aufsatz (C. **1933**. I. 3020) auch bei der Rohgarnmercerisage höherer Glanz zu erzielen ist, sind angegeben. (Z. ges. Textilind. **36**. 184. 5/4. 1933.) Süvern.

Pyleman, *Mercerisation von Baumwolle.* Allgemeines über Wesen, Führung u. Kontrolle des Mercerisationsprozesses; Mercerisation von Ketten, Stückware u. loser Baumwolle; Einfluß des Trocknens auf die mercerisierte Baumwolle. (Text. Colorist **55**. 336—38. 348. Mai 1933.) Friedemann.

Günter Rordorf, *Verwertung abfallender verdünnter Alkalilaugen.* Verwendung von *Abfall-Laugen*, insbesondere von *Mercerisationslaugen* zur Herst. von Hypochloriten, von Seifen u. zur W.-Reinigung nach dem *„Neckar-Verfahren“*. Reinigung, Kaustizierung u. Wiederverwendung von Abfallaugen nach den D. R. PP. 513 755, 537 845 u. 540 841 (C. **1932**. I. 3890. 3891) der I. G. Farbenindustrie. (Mschr. Text.-Ind. **48**. 106—07. Mai 1933.) Friedemann.

F. C. Pratt, *Schimmel.* Besprechung des *Schimmelbefalls* oder der *Stockfleckigkeit* von Textilien. Wirksame Gegenmittel sind u. a. *Eulan W extra* u. *NK*, während die *Marke N* keine baktericiden Eigg. besitzt. (Text. Colorist **55**. 344—45. Mai 1933.) Friedemann.

Ralph Hart, *Die Wirkung von Salz beim Abkochen von Seide.* Nach Verss. von Herbert C. Roberts (Silk Digest Weekly **24** [1933]. 24) schädigt NaCl in bestimmten Mengen die Seide nicht u. macht auch die Farbe nicht dunkler. Der bei permutiertem W. vorhandene Salzgeh. muß berücksichtigt werden. Eigene Verss. über die Wirksamkeit verschiedener Mengen l. Öls u. von Na_2SO_4 sind beschrieben. (Amer. Silk Rayon J. **52**. Nr. 5. 39—40. Mai 1933.) Süvern.

E. Belani, *Die Konservierung leicht in Fäulnis übergehender Hilfsstoffe.* Über die Schädigung chem. in der Papierfabrikation verwandter Rohstoffe durch Mikroorganismen u. deren Verhütung besonders durch *Raschit* (vgl. C. **1933**. I. 2432). (Kartonnagen- u. Papierwaren-Ztg. **37**. 228—32. 7/4. 1933.) H. Schmidt.

F. Schütz und **W. Klauditz**, *Beiträge zur Kenntnis der Harzleimung des Papiers.* Vff. erweisen die Unrichtigkeit der *Wursterschen Harzleimtheorie*, nach der die Natronharzseife durch den Alaun in Freiharz u. bas. Al-Sulfat gespalten werden sollte. In Wahrheit wird das Na-Resinat unter techn. Verhältnissen quantitativ in Al-Resinat übergeführt; dieses Resinat ist auch im geleimten Papier nachweisbar. Das *„Freiharz“* der techn. Freiharzleime ist in Wahrheit ein saures harzsaures Na-Salz, das von überschüssigem Alaun zu Al-Resinat u. verschiedenen Zersetzungsprodd. umgewandelt wird. Theorien, die eine Bldg. von Freiharz beim Alaunzusatz zur Grundlage haben, sind nach obigem unhaltbar. Der Vorteil der *Wursterschen Leimung* gegen die alte *Illigsche* besteht darin, daß das Al-Resinat des Illigverf. erst bei 130—140° sintert, während bei Wurster das Gemenge von Resinat u. *„Kolloidharz“* schon bei 100—105°, also auch auf der Trockenpartie der Papiermaschine frittet u. so die Leimung vervollständigt. Das *Delthirna-Verf.* kommt bei dem unerläßlichen Zusatz von H_2SO_4 prakt. auf dasselbe wie das Wursterscho Freiharzverf. heraus. (Papierfabrikant **31**. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 281—86. 295—300. 307—11. 21/5. 1933.) Friedemann.

A. C. Dreshfield, *Harzleimungsmethoden.* Allgemeine u. histor. Schilderung des Leimungsproblems u. Aufführung der Eigg. eines guten *Harzleims*. (Paper Mill Wood Pulp News **56**. Nr. 15. 6. 8. 10. 15/4. 1933.) Friedemann.

F. A. Simmonds, *Übersicht über das Trocknen von Papier und Cellulosepapierhalbstoffen.* Literaturübersicht. (Paper Trade J. **96**. Nr. 20. 31—35. 18/5. 1933.) Friede.

Markus, *Der Marmoreffekt auf Papier und Pappe.* Schluß zu C. **1933**. I. 4071. (Wbl. Papierfabrikat. **64**. 256—57. 15/4. 1933.) Friedemann.

E. Belani, *Die Bitumina in der „Mulchpapier“-Fabrikation.* Beschreibung der Verff. zur Herst. von Mulchpapier. (Teer u. Bitumen **31**. 143—44. 20/4. 1933. Villach.) Consolati.

Ragnar Blomvik, *Ingenieur Morterud und das System „Albenielsen“*. (Vgl. C. **1933**. I. 2336.) Replik an Morterud (vgl. C. **1933**. I. 2761). (Papir-Journalen **20**. 191—93. 27/10. 1932.) Krüger.

Harold R. Murdock, *Laugendurchdringung beim alkalischen Kochen.* Für die alkal. Kochung von Zellstoff findet Vf., daß harzige Hölzer schwerer durchdrungen

werden als andere; gleichmäßige u. nicht zu hohe Spänegröße fördert das Eindringen der Lauge, dasselbe scheint für höhere Feuchtigkeit zu gelten. Die Hauptdurchdringung des Holzes findet nach Vf. zwischen 264 u. 304° F statt. Die Zeit bis zur guten Durchdringung der Späne ist etwa 2 Stdn., jedenfalls über $1^1/_2$ Stdn. (Paper Trade J. **96**. Nr. 20. 28—30. 18/5. 1933.) Friedemann.

Bengt Ullstrand, *Das kontinuierliche Kaustizierungsverfahren nach Dorr.* Techn. Einzelheiten, Ausführung u. Vorteile des Verf. des amerikan. Ingenieurs Dorr zur Eindampfung, Verbrennung u. Kaustizierung der *Schwarzlauge* von der *Sulfatcellulose-herstellung.* (Svensk Trävaru-Tidn. **49**. 110—15. 29/4. 1933.) Friedemann.

Ross Aiken Gortner und **John J. Mc Nair**, *α-Cellulose, von verschiedenen Hölzern herstammend.* Vff. haben eine Reihe von Nadel- u. Laubhölzern, sowie, zum Vergleich, Flachs, nach dem Sulfit- u. dem Natronverf. aufgeschlossen. Beim Vergleich der so gewonnenen Zellstoffe finden sie, daß der üblichen α-Cellulosebest. nur empir. Wert zukommt. Am Schluß der Extraktion mit 17,5%ig. NaOH mit Essigsäure abzusäuern, empfiehlt sich nicht, da die Cellulose dann bei dem folgenden Trocknen abgebaut wird; man soll vielmehr zum Schluß mit NH_3 abstumpfen. Werden α-Cellulosen nochmals mit 17,5%ig. NaOH behandelt, so erfahren sie bei jeder Behandlung eine weitere Gewichtsverminderung, die der Größe nach für jede Sorte charakterist. ist. Graph. aufgetragen, geben die Werte eine ziemlich gerade Linie, die wechselnde Neigung gegen die Abscisse hat. Der tg dieses Winkels kann als Kriterium für die Angreifbarkeit (Peptisation?) der einzelnen Cellulosen dienen. Da die Reihenfolge der Werte für Sulfit- u. für Natronstoffe verschieden ist, so erhellt daraus, daß die Vorbehandlung auf die Cellulose von Einfluß ist. Die Cellulosen aus verschiedenen Rohstoffen können chem. ident. sein, im kolloiden Sinne sind sie es jedenfalls nicht. Der Cellulosegeh., nach Cross u. Bevan bestimmt, war nicht mit dem von Vff. gefundenen α-Geh. ident. Der α-Cellulosegeh. eines Stoffes hat anscheinend keine gesetzmäßige Beziehung zu Einreiß- u. Berstfestigkeit. (Ind. Engng. Chem. **25**. 505—10. Mai 1933.) Friedemann.

K. Weber, *Die Herstellung der Acetylcellulose.* (Metallbörse **23**. 557—58. 590—91. 622—23. 17/5. 1933.) H. Schmidt.

S. Malowan, *Über Herstellung und Eigenschaften nitrierter Acetylcellulosen.* Literaturübersicht. (Nitrocellulose **4**. 81—83. Mai 1933.) H. Schmidt.

—, *Textilfasern aus synthetischen Materialien.* Übersicht über die Arbeiten von Carothers u. Hill (vgl. C. **1932**. I. 157). (Rayon Rec. **7**. 162—63. 7/4. 1933.) Krü.

Chas. E. Mullin, *Kunstseidenabfall und Färbeschwierigkeiten damit.* Die verschiedenen Abfälle sind geschildert. Schwierigkeiten beim Färben können bei Viscoseseideabfällen durch den S-Geh. der Fäden auftreten; nicht alles gesponnene Garn besteht aus Abfällen, auf gutes Mischen zu verspinnender Abfälle ist besonders zu achten. (Text. Colorist **55**. 225—27. 276. April 1933.) Süvern.

Fr. Hoyer, *Viscosekapseln und ähnliche Erzeugnisse.* (Kunststoffe **23**. 105—07. Mai 1933. — C. **1933**. I. 2337.) H. Schmidt.

Johann Eggert, *Neue Wege zur rentableren Herstellung von Acetylcellulosefolien.* Beschreibung an Hand der Literatur. (Kunststoffe **23**. 78—80. April 1933.) H. Schmidt.

Johann Eggert, *Hydratcellulose-Folien auf der Nitrocellulose-Basis.* Aus Photofilmabfällen konnten auf einfache Weise denitrierte Folien, insbesondere unmittelbar bis zu 0,25 mm (aus Viscose nur bis 0,06 mm) dicke hergestellt werden. (Nitrocellulose **4**. 59—61. April 1933.) H. Schmidt.

Fritz Hoyer, *Die Verwendung von Holz- und anderen faserhaltigen Abfällen zur Herstellung von Wand- und Isolierplatten.* (Čechoslov. Papier-Ztg. **13**. Nr. 18. 2. Nr. 19. 3. Nr. 20. 4—5. 13/5. 1933.) Friedemann.

Walter M. Münzinger, *Der innere Aufbau des Kunstleders.* (Vgl. C. **1933**. I. 869.) Die Zus. u. Eigg. des Grund-, Farb- u. Endstriches werden erörtert. (Nitrocellulose **4**. 4—5. 42—44. März 1933.) H. Schmidt.

A. H. Pettinger, *Die Prüfung von chemischen Hilfsstoffen im Textilhandel.* Allgemeines über Textilhilfsprodd.; besonders werden an Hand der Literatur die Wasch-, Netz- u. Bäuchmittel besprochen. (Text. Colorist **55**. 334—35. Mai 1933.) Friede.

S. R. Trotman und **G. N. Gee**, *Einige Punkte, welche die Säurebestimmung in Wolle beeinflussen.* Diskussion über die C. **1933**. I. 1374 referierte Arbeit der gleichen Autoren. Durch Glaubersalz wird der Säuregeh. der gefärbten Wolle nicht beeinflußt. *Alizarin Delphinol SEN*, mit einer Sulfogruppe, erhöht den Säuregeh. der Wolle nur unmerklich, *Polar Red G*, mit 2 Sulfogruppen, merklich. *Ölsäure*, aus Seifenresten in

der Wolle, gibt unter n. Verhältnissen auch bei Dest.-Methoden keine wesentlichen Fehler durch Überdestillieren von Ölsäure. Na-Acetat wird, namentlich von kleinen Mengen Ölsäure, bei der Wasserdampfdest. stark zers., so daß Essigsäure überdest., ebenso ist es bei Stearinsäure. Man hat mithin zu beachten, daß bei der Na-Acetatmethode flüchtige Fettsäuren mitgefunden werden. Organ. Säuren verhalten sich ebenso wie H_2SO_4. (J. Soc. Dyers Colourists **49**. 132—34. Mai 1933.) Friedemann.

M. Brot und **M. Buisson**, *Notiz über die Löslichkeit des Bariumsulfats in konzentrierter Schwefelsäure und ihre Anwendung bei der Analyse von Papieren.* Vff. finden, daß sich $BaSO_4$ in 96%ig. H_2SO_4 bei 150° zu rund 130 g im l löst. Mit Hilfe dieser starken Löslichkeit kann in beschwerten Papieren das $BaSO_4$ von den unl. Beschwerungsmitteln, wie Talk u. Kaolin, quantitativ getrennt werden. (Le Papier **36**. 441—42. 15/5. 1933.) Friedemann.

—, *Die Bestimmung der wichtigsten Eigenschaften von Zellstoff.* Über die chem. Analyse u. die Viscositätsmessung. (Rev. gén. Matières plast. **9**. 143—47. März 1933.) H. Schmidt.

F. C. Peterson und **John Kolesinskas**, *Der Einfluß wechselnden Kugelgewichts bei der Festigkeitsprüfung von Holzzellstoff.* Vff. haben Zellstoff nach Moore u. Willets (C. **1931**. II. 2949) in einer Kugelmühle der Abbe Engineering Comp., New York, mit Porzellankugeln gemahlen u. dabei den Einfluß wechselnder Kugelgewichte studiert. Sie fanden, daß mit steigendem Kugelgewicht mehr Mahlzeit zur Erreichung der maximalen Berstfestigkeit gebraucht wird. Einreißfestigkeit u. Mahlungsgrad (freeness) sinken mit steigendem Kugelgewicht. Der Mahlungsgrad steht zum maximalen Berstdruck in einer so festen Beziehung, daß er als brauchbarer Maßstab für die notwendige Mahlzeit dienen kann. (Paper Trade J. **96**. Nr. 20. 26—28. 18/5. 1933.) Friede.

P. Mc Gregor und **C. F. M. Fryd**, *Notiz über die Bestimmung von Kunstseide (Viscose) in Mischungen von Kunstseide- und Baumwollabfall.* (Text. Colorist **55**. 339. 348. Mai 1933. — C. **1933**. I. 2892.) Friedemann.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Brodersen** und **Alois Waldmüller**, Dessau), *Verfahren zur Steigerung der Netzfähigkeit von Mercerisierlaugen*, gek. durch einen Zusatz von *Polyhalogenverbb. der Phenole.* Geeignet sind z. B. *Trichlorphenol* oder *Trichlorkresol.* (**D. R. P. 576 384** Kl. 8 k vom 19/12. 1931, ausg. 10/5. 1933.) Beiersdorf.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Schweiz, *Erhöhung der Netzfähigkeit von Mercerisierlaugen.* Man setzt den Laugen ein Gemisch von *Phenolen* u. *monoacylierten Äthylendiaminen*, deren Homologen oder Substitutionsprodd., bzw. deren Salzen zu. Geeignet ist z. B. eine Mischung von 90% techn. *Xylenol* u. 10% *Diäthylaminoäthyloleylamid.* (**F. P. 40 318** vom 21/5. 1931, ausg. 9/6. 1932. D. Prior. 27/5. 1930. **Zus. zu F. P. 624 174; C. 1928. I. 276.**) Beiersdorf.

Waldemar Zänker, Barmen, *Verfahren zum Erschweren von Naturseide.* Man läßt bei dem Verf. des Hauptpatents auf die alkal. Nachbehandlungsbäder, gegebenenfalls nur nach dem Silicatbad, noch ein Bad folgen, das mit alkal. Lsgg. von Natur- oder Kunstharzen beschickt ist. (Vgl. C. **1931**. II. 2949. [F. P. 702964].) (**E. P. 366 911** vom 3/10. 1930, ausg. 10/3. 1932. D. Prior. 21/3. 1930. **Zus. zu E. P. 366 513; C. 1932. I. 3143.**) Schmalz.

Todd Co., Inc., übert. von: **Burgess W. Smith**, New York, *Sicherheitspapier.* Das Papier wird getränkt oder überzogen mit Lsgg. von organ. Verbb., die 2 oder mehrere Bzl.-Ringe u. 2 Hydroxylgruppen in Parastellung enthalten, z. B. *p,p'-Dioxydiphenyl*; *p,p'-Dioxydiphenylsulfid* u. *p,p'-Dioxydiphenylthioharnstoff.* (**A. P. 1 906 824** vom 16/1. 1931, ausg. 2/5. 1933.) Brauns.

Brown Co., Berlin, New Hampshire, übert. von: **George A. Richter**, Berlin, *Aufarbeiten von Zellstoffaufschlußablaugen.* Die insbesondere von der Kraftzellstoffherst. stammenden, Na-S-Verbb. enthaltenden Laugen werden zunächst, falls notwendig, konz., bis eine Fl. mit einem Geh. an 50% festen Stoffen erhalten ist. Diese Lauge gelangt sodann in einen Schmelzofen, in dem die organ. Bestandteile der Lauge verbrannt werden. In der reduzierend wirkenden Atmosphäre bildet sich eine Schmelze, die neben Na_2CO_3 noch Na_2S u. gegebenenfalls einen nebensächlichen Geh. an Na_2SO_4 aufweist. Während des Schmelzvorganges entweicht der größte Teil des S in Form von SO_2, so daß der Rückstand keinen hohen Geh. an S mehr aufweist. Durch Auslaugen des Rückstandes mit W. u. Krystallisieren erhält man Na_2CO_3. (**A. P. 1 906 886** vom 23/11. 1927, ausg. 2/5. 1933.) Drews.

S. A. Gärdin, Stockholm, *Trennen von Fettsäuren und Harzsäuren in Tallöl* (fl. Harz), dad. gek., daß die im Tallöl enthaltenen Fettsäuren mit einem solchen Alkohol, z. B. Glycerin, verestert werden, der mit den Fettsäuren Ester mit so hohem Kp. ergibt, daß bei der nachfolgenden Abdest. der Harzsäuren diese in nicht nennenswertem Maße mit den Fettsäureestern verunreinigt werden. — Vor der Veresterung kann das Tallöl gegebenenfalls in einem geeigneten Dest.-App. dest. werden. Das auf diese Weise erhaltene Talldestillat läßt man krystallisieren. Die Krystalle, welche aus Harzsäuren bestehen, werden vor der Veresterung mittels einer Filterpresse o. dgl. abgetrennt. Durch Spalten der erhaltenen Ester kann der benutzte Alkohol wieder zurückgewonnen werden. Zuvor können die Ester durch Waschen mit alkal. Lsgg. oder Salz- bzw. Schwefelsäure gereinigt u. hierauf gegebenenfalls mit Entfärbungsmitteln behandelt werden. (**Schwed. P. 72 733** vom 9/1. 1929, ausg. 29/9. 1931.) Drews.

A. R. Lindblad, Stockholm, *Herstellung von Kohlenwasserstoffen, Carbonsäuren und anderen Produkten*, dad. gek., daß ein Alkaliaufschluß von Lignin oder lignin-haltigem Material ohne Verwendung von zugesetzten Katalysatoren bei erhöhter Temp. u. bei erhöhtem Druck mit CO behandelt wird. — Als Ausgangsmaterial benutzt man z. B. die Ablaugen der Zellstoffgewinnung nach der Sulfat- oder Natronmethode. Es werden weitere Ausführungsformen des Verf. beschrieben. (**Schwed. P. 73 301** vom 11/1. 1929, ausg. 22/12. 1931.) Drews.

A. R. Lindblad, Stockholm, *Gewinnung von Ölen und anderen Hydrierungs- bzw. Reduktionsprodukten aus Holz oder daraus erhaltenen Stoffen.* Das Ausgangsmaterial wird mit Zellstoffabfallauge gemischt oder imprägniert u. danach der therm. Spaltung unterworfen. Die dabei erhaltenen, mehr oder minder verkohlten Prodd. werden hydriert bzw. reduziert. Als Katalysatoren verwendet man eines oder mehrere der folgenden Metalle bzw. deren Oxyde, Sulfide o. dgl.: *Fe, Co, Ni.* (**Schwed. P. 73 302** vom 20/6. 1929, ausg. 22/12. 1931.) Drews.

Ralph Dinklage, Deutschland, *Verfahren zur Herstellung von Azoderivaten der Cellulose oder ihrer Derivate*, dad. gek., daß man Nitrogruppen enthaltende aromat. Reste in das Cellulosemolekül einführt, die Nitroverbb. reduziert, diazotiert u. mit Naphtholen kuppelt. Beispiele: 1. 162 Teile gereinigte Baumwolle werden unter kräftigem Rühren unterhalb 100° mit einem Gemisch aus 250 Teilen Nitrobenzol u. Schwefelsäure 66° Bé behandelt, bis die Rk. beendet ist. Die M. wird mit Eis gekühlt, mit einem Dispergiermittel versetzt oder in einem Lösungsm. gel., reduziert, diazotiert u. mit Naphthol A/S gekuppelt. — 2. 228 Teile Alkalicellulose werden bei 95° mit 550 Teilen Nitrobenzylchlorid behandelt. Die entstandene Verb. wird wie oben weiterbehandelt. — 3. Man erhitzt ein Gemisch aus 162 Teilen Cellulose mit einer konz. wss. Lsg. von 325 Teilen Magnesiumnitrobenzoat auf dem Wasserbad bis zur Trockne u. setzt 390 Teile Nitrobenzoylchlorid u. 21 Teile Essigsäureanhydrid hinzu. Die Rk. setzt unter Erwärmen ein u. wird bei 75° gehalten. Weiterbehandlung wie bei 1. (**F. P. 735 343** vom 18/4. 1932, ausg. 7/11. 1932. A. Prior. 18/4. 1931.) Schmalz.

Celanese Corp. of America, Delaware, übert. von: **William Whitehead** und **Henry Walter Kuhl**, Cumberland, V. St. A., *Verfahren zum Kenntlichmachen von künstlichen Gebilden*, insbesondere *Fäden, Filmen, Lacken* u. *plast. Massen* aus *Cellulose* oder *Cellulosederivv.*, gek. durch den Zusatz von 10—40 Teilen einer leicht feststellbaren Metallverb., z. B. $NiCl_2$, $SrCl_2$ auf 1 000 000 Teile Fertigprod. zu der Ausgangslsg. Fäden können naß oder trocken gesponnen werden. (**A. P. 1 885 878** vom 27/7. 1928, ausg. 1/11. 1932.) Engeroff.

Comptoir de L'Industrie Linière, Paris, *Herstellung von Garn, bestehend aus Kunstseide zusammen mit einer oder mehreren anderen Arten von Textilstoffen.* Das zum Verspinnen bestimmte Prod. besteht aus einer oder mehreren Sorten ungesponnener Textilfäden nebst durch Spinnen von Kunstseide erhaltenen Fäden, denen durch nasse Behandlung die erforderliche Plastizität erteilt wird. Die nasse Behandlung der Kunstseide wird mit einem Gemisch von A. u. W., dem gegebenenfalls ein Phenolformaldehydkondensationsprod. zugesetzt ist, durchgeführt. (**Dän. P. 43 744** vom 27/2. 1930, ausg. 23/2. 1931. F. Prior. 23/3. 1929.) Drews.

Henry Dreyfus, England, *Behandlung von Acetatseidefäden.* Um das Schneiden von Acetatseide zu erleichtern, behandelt man die Fäden vor dem Verweben bzw. die Gewebe mit Lsgg. von schwach alkal. reagierenden Stoffen, z. B. *Natriummetaborat, Borax* oder *Natriumsilicat*, denen man ein Benetzungsmittel, wie *Seife*, zusetzt. (**F. P. 741 929** vom 29/8. 1932, ausg. 23/2. 1933. E. Prior. 13/10. 1931.) Beiersdorf.

Maywood Chemical Works, Maywood, New Jersey, übert. von: **Friedrich Wilhelm Weber**, Hackensack, und **Eugene Schäfer**, Englewood, New Jersey, *Beschweren von Kunstseide, insbesondere Viscoseseide.* Man taucht die Seide 1—2 Stdn. in eine Lsg. von *Zinntetrachlorid* u. *Zirkoncarbonat* oder einem anderen bas. Zirkonsalz, entfernt dann die überschüssige Fl., wäscht aus u. führt die Seide dann in Lsg. von *Dinatriumphosphat* über. Statt des Phosphates kann man auch ein Alkalisilicat, -wolframat oder -molybdat zur Bldg. des unl. Sn- u. Zr-Salzes verwenden. Das Verf. eignet sich auch zum Beschweren von bereits gefärbter Seide. (**A. P. 1 898 105** vom 3/7. 1931, ausg. 21/2. 1933.) Beiersdorf.

Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu, Sp. Akc., Polen, *Folien, Bänder u. dgl. aus Viscose.* Die als Rohmaterial dienende Cellulose wird zwecks Vermeidung des Reifungsstadiums der Alkalicellulose bei hoher Temp. mercerisiert, die Viscose auf der Oberfläche einer großen Trommel in Bädern zunehmender Acidität koaguliert u. hierauf vor der Entschwefelung in ein Bad gebracht, das die Konsistenz auflockert; nach Auswaschen wird die M., nach Entfernen von 10—15% W., mit Glycerin u. Dampf behandelt. (**Poln. P. 15 860** vom 26/5. 1931, ausg. 17/5. 1932.) Schö.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Samuel E. Sheppard** und **James G. Mc Nally**, Rochester, New York, *Behandlung von Cellulosederivatfilmen.* Um den Film widerstandsfähiger gegen W.-Aufnahme u. Quellung zu machen, wird er in gespanntem Zustande durch ein aus heizbaren Rollen bestehendes Walzwerk (Kalander) geführt. (**A. P. 1 908 546** vom 22/10. 1929, ausg. 9/5. 1933.) Grote.

Kodak-Pathé, Frankreich, *Herstellung von plastischen Massen aus Cellulosemischestern*, insbesondere solchen, die auf ein Cellulosemol. mit 24 C-Atomen weniger als 4 u. mehr als $^1/_3$-Gruppe einer höheren Fettsäure mit mehr als 8 C-Atomen enthalten, z. B. Celluloseacetostearat, -acetooleat, -acetopalmitat, -propionatstearat, -acetopalmitostearat u. dgl. Die Mischester werden in Aceton gel., mit Weichmachungsmitteln, sowie Wachs, Esterharzen, Kautschuk, Metallseifen, Cellulosecstern u. -äthern, höheren Fettsäuren bzw. deren Estern mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, Harzen, Ölen od. dgl. vermischt u. in bekannter Weise zu Filmen, Folien (Verpackungsmaterial, Regenmäntel, Verbundglas, Isoliermaterial), Fäden, Kunstleder u. dgl. verarbeitet. Die erhaltenen Gebilde zeichnen sich durch ihre Geschmeidigkeit u. geringe Brennbarkeit aus. (**F. P. 732 663** vom 4/3. 1932, ausg. 23/9. 1932. A. Prior. 4/3. 1931.) Eng.

Hermann Baum, Schweiz, *Herstellung von linoleumähnlichen Bekleidungsstoffen.* Man tränkt geeignetes Papier oder Gewebe mit *Leinöl*, dem Trockenstoffe zugesetzt sind, läßt trocknen, führt den Stoff dann durch ein Bad von *Ölfarbe*, der Trockenstoffe u. Füllmittel zugegeben sind, trocknet wieder, setzt den Stoff einem Druck aus u. vollendet die Trocknung. Dann wird der Stoff in einer Mühle zerkleinert, worauf die Teilchen einer Heißpressung unterworfen u. schließlich mit einer Unterlage vereinigt werden. Anstatt die Zerkleinerung in einer Mühle vorzunehmen, kann man auch eine in der Abb. wiedergegebene Vorr. verwenden. (**F. P. 742 216** vom 11/8. 1932, ausg. 2/3. 1933. D. Prior. 23/6. 1932.) Beiersdorf.

Léonard Boudy, Frankreich, *Herstellung von Lederersatz.* Man kardiert tier. oder pflanzliche Fasern, insbesondere Baumwoll- oder Jutefasern, die zwecks besserer Imprägnierung entfettet worden sind, zu einem Vlies, zerteilt es in Stücke von gewünschter Größe, legt diese auf einen Träger, z. B. auf perforiertes Weißblech, taucht sie in ein Bad, das aus 10 g Harz, 200 ccm NH_4OH, 100 g Anilin, 800 ccm H_2O u. 10 l *Latex* zusammengesetzt ist, preßt den Überschuß ab u. taucht sie in ein 2. Bad, das aus verd. CH_3COOH besteht, wäscht die Stücke, preßt sie bis zur gewünschten D. u. trocknet sie an der Luft oder im Ofen bei 35°. Das 2. Bad kann fortbleiben, wenn man dem 1. Bad 5 g Phenol zusetzt. (**F. P. 729 017** vom 9/3. 1931, ausg. 16/7. 1932.) Sarre.

Brown Co., New Hampshire, übert. von: **George A. Richter, Wallace B. van Arsdel** und **Roger B. Hill**, New Hampshire, *Herstellung von Lederersatz.* Fasermatten aus Holzfaser, wie sie getrocknet, jedoch nicht gepreßt, aus der Papiermaschine kommen, werden in ein Bad mit *Kautschukmilch* (16%, NH_3-konserviert) getaucht, ausgedrückt u. getrocknet. Die M. kann jetzt vulkanisiert werden. Die Kautschukfaserstoffmischung wird nun durch eine z. B. 10%ig. Lsg. eines Bakelitfirnis mit etwa 60% Festgeh. geführt u. getrocknet. Gegebenenfalls wird jetzt gehärtet u. gleichzeitig vulkanisiert. Mehrere Faserlagen können durch Kautschukmilch verklebt werden. Eine bessere Imprägnierung erhält man bei Verwendung von Kautschukmilch, die ZnO oder Erdalkalihydroxyde, sowie event. Seife oder Casein enthält. (**A. P. 1 905 749** vom 17/9. 1929, ausg. 25/4. 1933.) Pankow.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Hilding Bergström, *Selbstentzündung in Stapeln von Holzheizmaterial.* Inhaltlich ident. mit der C. **1932**. II. 1561 referierten Arbeit. (Produkter ur trä. [IVA **1930—1932**]. 52—54. 1932.) Willstaedt.

H. Ohno, *Die Einflüsse der Betriebsbedingungen auf die Nebenprodukte von Koksöfen.* An 5 Koksofenbatterien werden vergleichende Verss. über die Ausbeute an Ammonsulfat, Leichtöl u. Teer angestellt. Die Ausbeute an Ammonsulfat wird verschlechtert durch große freie Räume in der Kokskammer u. hohe Tempp. in dieser, verbessert durch stärkeres Saugen. Sie ist unabhängig vom Feuchtigkeitsgeh. u. Geh. an flüchtigen Bestandteilen der Kohlen. Das gleiche gilt für die Leichtölausbeute, während hier hohe Abgastempp. günstig sind. Von der Saugung ist die Leichtölausbeute unabhängig, während bessere Saugung die Teerausbeute verbessert. Hohe Abgangstemp. beeinträchtigt die Teerausbeute, die natürlich vom Geh. der flüchtigen Bestandteile abhängt. Mit diesen steigt die Menge der Teersäure, fällt der Geh. an freiem C u. Naphthalin. (J. Fuel Soc. Japan **12**. 53—56. Mai 1933.) J. Schmidt.

W. v. Piotrowski und **J. Winkler**, *Über ein neues Mittel zur Verhinderung der Naphthalinabscheidungen in Gasleitungen.* Zur Verhinderung fester Naphthalinabscheidungen in Gasleitungen wird vorgeschlagen, in die Gasleitungen Lösungsmm. für Naphthalin, in solcher Menge einzuspritzen, daß mit der Ausscheidung hinreichende Mengen des Lösungsm. mit kondensieren, so daß nur flüssige Kondensate entstehen. Als besonders geeignetes Lösungsm. werden Kohlenwasserstoffe genannt, die bei 260—300° einer partiellen Oxydation über einen Kontakt aus Ammoniummolybdat u. Kupferphenolat auf porösen Porzellankugeln unterworfen werden. Solche zwischen 190 u. 250° sdd. Fraktionen besitzen das doppelte Lösungsvermögen wie Tetralin. (Brennstoff-Chem. **14**. 208—09. 1/6. 1933. Drohobycz.) J. Schmidt.

M. Pertierra, *Hydrierung eines Lignits.* Als orientierende Verss. vor der Berginisierung führt Vf. die Elementaranalyse u. die trockene Dest. der untersuchten Kohlen aus. Da der O-Geh. ziemlich hoch war, untersucht Vf. auch die Verteilung des O. Bei der Hydrierung untersucht Vf. sowohl den Einfluß der Temp., als auch der Versuchsdauer. Als Katalysator diente Fe_2O_3 (15% des Lignitgewichts), der H_2-Druck betrug 100 at. Reihe 1: 60 Minuten Versuchsdauer. a) Temp. 440°: 44,7% des Lignits umgewandelt. b) Temp. 460°: 48,0%. c) Temp. 480°: 53,2%. Reihe 2: Temp. 460°. a) Versuchsdauer 1 Min.: 40,4% des Lignits umgewandelt, b) Versuchsdauer 60 Min.: 48,0%, c) Versuchsdauer 120 Min.: 52,4%. — Die erhaltenen Öle haben DD. von 1,022—1,030. (An. Soc. espan. Fisica Quim. **31**. 53—58. Jan. 1933. Oviedo, Univ., Kohleinst.) Willstaedt.

Y. Takenaka, *Die Herstellung von Wasserstoff aus den Abgasen der Kohlehydrierung.* Die Abgase der Kohlehydrierung enthalten einen großen Teil Methan. Es wird die Methanoxydation mit Wasserdampf über zahlreichen aktivierten Nickelkatalysatoren untersucht. Am günstigsten arbeitet Ni + Al_2O_3 + 0,01 bis 0,02 g Mol K_2CO_3 auf 1 g Atom Ni. Mit diesem Kontakt kann bereits bei 650° gearbeitet werden, da dann nach Absorption der entstehenden Kohlensäure ein Gas mit > 90% H_2 erhalten wird, was für die Zwecke der Kohlehydrierung ausreicht. (J. Fuel Soc. Japan **12**. 57—61. Mai 1933. Imp. Fuel Research Inst. Japan.) J. Schmidt.

—, *Die Raffinerie von Pauillac.* Beschreibung mit Plänen u. Abbildungen der von der S. A. des Pétroles Jupiter erbauten Raffinerie an der Gironde-Mündung. Venezuela-Öle u. Rohöle aus holland. Indien werden verarbeitet. Eine kombinierte Dest.-Anlage schneidet die Öle in die gewünschten Fraktionen, die Schmierölfraktionen werden im Vakuum dest. Die Überwachung der gesamten Anlage ist automat. Neben Säuren als Raffinationsmittel befindet sich in der modernen Anlage ein nach dem Edeleanu - Verf. arbeitender Betrieb. (Rev. pétrolifère **1933**. 520—32. 27/5.) K.O.M.

—, *Die Raffinerie von Petit-Couronne.* Beschreibung mit Situationsplänen u. Bildern der an der Straße Bordeaux—Rouen in 2 Bauetappen von der S. A. des Pétroles Jupiter errichteten Raffinerie. (Rev. pétrolifère **1933**. 514—20. 27/5.) K. O. Müller.

A. R. Bowen, *Eine Studie über die Raffination von Burmah Rohöl unter besonderer Berücksichtigung der Farbeigenschaften des Schmieröldestillats.* Vf. fand, daß getopptes Indaw-Rohöl, wenn es mit einem Überschuß an Dampf dest. wurde, ein Schmieröl von bemerkenswerter Stabilität, was die Farbe selbst in nicht raffiniertem Zustand anbetrifft, liefert. Es ergibt sich aus diesen Verss., daß die Vakuumdest. wünschenswert

erscheint, um Schmieröle aus diesem Rohöl herzustellen. Wird dagegen die Dest. nur mit wenig Dampf durchgeführt, so werden Destillate erhalten, die zur Farbenumkehr neigen. Werden diese Destillate zuerst dem ultravioletten Licht oder sonst einer starken Lichtquelle ausgesetzt, so tritt eine Bleichung u. Farbaufhellung ein, die aber nach langer Einw. des Lichtes wieder in das Gegenteil umschlägt. Extraktion mit gewissen Lösungsmm. führte zu einer Anreicherung des Hauptteiles der farbenumkehrenden Körper in einem Schmieröldestillat des H_2-armen Extraktes. Asphalt- u. Harzbestandteile des Rohöls liefern, wenn sie auf eine bestimmte Temp. gebracht werden, die farbenumkehrenden Substanzen, die sich aber auch schon durch Überhitzung eines Destillats darin bilden. Geringe Mengen Soda oder größere Mengen alkal. Erden, während der Dest. in die Blase eingeführt, ergibt eine große Farbbeständigkeit des Destillates. Diese Reagenzien in der Dampfphase zugesetzt, ergeben ebenfalls befriedigende Wrkg. (J. Instn. Petrol. Technologists **19**. 364—75. Mai 1933.) K. O. Müller.

Harry N. Holmes, A. L. Elder und **Norvil Beeman**, *Entfernung von Schwefelverbindungen aus Erdöldestillaten.* CuS ist zwar geeignet, Mercaptane aus Gasolin zu entfernen, aber nicht zur Entfernung der verschiedenen im Crackdestillat vorhandenen S-Verbb. Verss. der Vff. ergaben dagegen, daß auf Silicagel unter geeigneten Bedingungen verteiltes CuS solche S-Verbb. weitgehend entfernt. — Geeignetes Gel wird aus Wasserglas- u. $FeCl_3$-Lsgg. (lackmusneutral) erhalten. Das auf etwa 45% W. getrocknete „rote Gel" (glasartig) ist bereits sehr wirksam, wird aber durch Behandlung (wet-heat-treatment) mit 9-n. H_2SO_4 in ein hochwirksames „weißes Gel" (kreideartig) mit Poren von 10—20 mμ Durchmesser übergeführt. Käufliches Gel (Silicagel Corp.) hat Poren von 4—5 mμ Durchmesser. Je höher der Wassergeh. vor dem wet-heat-treatment, desto weiter die Capillaren. Der CuS-Überzug geschieht durch Tränken des Gels mit $CuSO_4$, Trocknen im N-Strom, Behandeln mit H_2S bei 0° u. darauffolgendes vorsichtiges Erwärmen auf 200° in N oder CO_2. Dabei entsteht aus CuS eine geringe Menge Cu_2S u. freier S, der durch entsprechendes Erwärmen ausgetrieben werden muß. — So konnte z. B. aus einer Lsg. von 0,597% Thiophen in reinem Gasolin 34% des S durch 1-std. Schütteln von 3 Voll. Gel u. 5 Voll. Gasolin bei —10° entfernt werden, bei Kühlung mit CO_2-Schnee sogar 42%. Bei Gelüberzug mit PbS wurden entsprechend nur 24 u. 32% S adsorbiert. — Zahlreiche weitere Verss. über Behandlung von Gasolin u. Schieferöl, die Wrkg. von regeneriertem Gel, Behandlung mit weißem Gel u. rotem Gel ergänzen die Beobachtungen. — Weitere Vorteile der Behandlung: Verbesserung der Farbe, keine Verluste an Antiklopfstoffen (wie bei Behandlung mit H_2SO_4). — Eine verbesserte Lampe zur S-Best. wird beschrieben. (J. physic. Chem. **36**. 2981—93. 1932.) Naphtali.

J. W. Shipley, *Der Schwefelgehalt von rohem Schwerbenzin aus Turner Valley und seine Beziehungen zur Raffinationspraxis.* Typ. Proben von Turner-Valley-Schwerbenzin wurden vom Vf. auf S-Geh. geprüft sowie auf ihr Verh. gegenüber gewöhnlichen Raffinationsmethoden. Der S-Geh. schwankte zwischen 0,15 u. 0,19% u. bestand meist aus Sulfiden, organ. Disulfiden u. Mercaptanen. Thiophene waren nur in geringer Menge vorhanden. Weder freier S noch Peroxyde wurden ermittelt. Dest. erhöhte Farbe u. farbbildende Verbb. sowie Harze u. harzbildende Verbb. in einer hochsd. Rückstandsfraktion. Einw. von Licht, selbst in Abwesenheit von Luft, führt zur Entw. einer gelben Farbe u. zur Harzbldg. in allen nicht dest., behandelten oder nicht behandelten Proben. Eine Dest. bis 165° ergab eine 95 Vol.-%-Fraktion, die farblos u. harzfrei blieb, als sie 8 Monate der Luft u. dem Licht ausgesetzt war. Die Butan- u. Propangewinnung ist empfehlenswert u. die Behandlung des rohen Schwerbenzins mit NaOH-Lsg. oder mit NaOH u. Na_2S-Lsg. mit nachfolgender Dest. führt zur Gewinnung eines befriedigenden Benzins. Allein die Alkaliwäsche verminderte den S-Geh. auf 0,1%, während die kombinierte Wäsche mit Na_2S-Lsg. den S-Geh. auf 0,05% herabminderte. — Behandlung mit H_2SO_4, Natriumhypochlorit, Alkaliwäsche, Na-Plumbit u. Cuprichlorid wurde durchgeführt u. die derart raffinierten Prodd. auf S-Geh., Süße, korrodierende Eigg. sowie Harzbldg. u. Farbe geprüft. Vf. fand, daß keine dieser Behandlungen Harzbldg. u. Farbvertiefung verhinderte, wenn die behandelten Proben der Einw. des Sonnenlichtes ausgesetzt wurden. Genaue Arbeitsweise im Original, Literaturüberblick am Ende der Arbeit. (Canad. J. Res. **8**. 119—28. Febr. 1933.) K. O. Müller.

H. M. Trimble, *Vergleich der Klopffestigkeit von Naturbenzin und aus Raffineriegasen gewonnenen Benzinen in Mischungen.* Die Verdampfbarkeit der beiden genannten

Leichtbenzine ist prakt. ident. mit Ausnahme eines geringen höheren Dampfdruckes zugunsten von Naturbenzin. Die A. P. I.-D.D. von Naturbenzinmischungen sind beträchtlich höher als Mischungen, die aus Benzinen hergestellt wurden, die aus Raffineriegasen gewonnen wurden. Die Octanzahl dieser zuletzt genannten Mischung ist dagegen höher als die Octanzahl der entsprechenden Naturbenzinmischungen, einerlei, nach welcher Prüfmethode die Messung vorgenommen wurde. Naturbenzin ist bleiempfindlicher als das Bzn., das aus Raffineriegasen gewonnen wurde, d. h. nach der A. S. T. M.-Prüfmethode erfordert Naturbenzin weniger Tetraäthylblei als das aus Raffineriegasen gewonnene Bzn. Vergleichsverss., Diagramme u. Tabellen im Original. (Oil Gas J. **31**. Nr. 52. 58—64. 18/5. 1933.) K. O. Müller.

L. Steiner, *Der Asphaltsee von Trinidad.* Kurze Beschreibung. (Allg. Österr. Chemiker- u. Techniker-Ztg. **51**. 57. 1/5. 1933. Berlin.) Consolati.

H. Rabaté, *Über Asphalt und verwandte Produkte.* Überblick über Gewinnungsarten, Klassierung u. physikal.-chem. Eigg. (Chim. et Ind. **29**. 766—80, 1026 bis 1041. April 1933.) Consolati.

—, *Spramex und Mexphalt.* Von den in den Raffinerien von Petit Couronne u. Pauillac anfallenden Asphaltbitumina „Mexphalt" u. „Spramex" werden die physikal. Konstanten wie spezif. Gewicht, Erweichungspunkt, Penetration, Löslichkeit in CS_2 u. Schwerbenzin angegeben. (Rev. pétrolifère **1933**. 537—38. 27/5.) K. O. Müller.

O. Voicu, *Künstlicher Asphalt aus Erdölrückständen.* An Hand einiger Beispiele wird die Anwendbarkeit der Methoden der Asphaltgewinnung durch Blasen mit Luft u. überhitztem W.-Dampf bei rumän. Masutölen gezeigt. Zahreiche Tabellen im Original. (An. Minelor România **16**. 207—12. Juni 1933.) Consolati.

J. Mitchell Fain und **Arthur W. Hixson**, *Industrie der emulgierten Asphalte.* Vff. besprechen die Herst., die Verwendung u. die verschiedenen Arten von Asphaltemulsionen. Die Schutzverkleidung von Stein, Holz u. Metall mit Asphaltemulsionen sowie deren Verwendung als Straßenbaustoff werden besprochen. Patentüberblick am Ende der Arbeit. (Chem. metallurg. Engng. **40**. 180—83. April 1933.) K. O. Mü.

Ernst Steinitz, *Zur Normung der Bitumenemulsionen. Emulsionen mit festem Emulgator.* Vf. macht Vorschläge zur Ergänzung der DIN-Normen für Bitumenemulsionen unter besonderer Berücksichtigung der Emulsionen mit festem Emulgator. (Petroleum **29**. Nr. 21. 6—8. 24/5. 1933. Berlin.) Consolati.

—, *Mischungen von Bitumen mit Gesteinsmehlen.* Verss. des Imperial College of Science and Technology ergaben, daß sich die verschiedenen Gesteinsmehle in bezug auf die Eigg., die sie beim Vermischen mit Bitumen diesem verleihen, stark unterscheiden. Das beste Füllmaterial ist Asbestmehl. Tabellen über Verss. mit 21 verschiedenen Füllern im Original. (Asfalti, Bitumi, Catrami **5**. 17—21.) Consolati.

R. N. Wenzel, *Nachweis von Gum der Dampfphase in harzartigen Ablagerungen.* Die vorzugsweise im Koksofengas aus ungesätt. KW-stoffen u. Stickoxyden entstehenden Harze der Dampfphase färben bei vorsichtigem Erwärmen KJ-Stärkepapier purpurrot. Mitteilung von Ergebnissen bei harzartigen Ablagerungen verschiedener Herkunft. (Gas Age-Rec. **71**. 413—14. 22/4. 1933. Pittsburgh, Pa.) Schuster.

V. P. Griffin und **J. V. Breisky**, *Der photoelektrische Rauchanzeiger.* Beschreibung der bisherigen Methoden zur Best. der Rauchdichte. Ausführliche Schilderung des neuen App., seiner Wirkungsweise. Mitteilung von Betriebsergebnissen. (Trans. A. S. M. E. Fuels Steam Power **52**. 79—86. 1930. Pittsburgh, Pa.) Schuster.

G. A. Brender à Brandis und **S. F. Bohlken**, *Verschiedene Methoden der Cyanwasserstoffbestimmung in rohem und gereinigtem Leuchtgas.* Krit. Übersicht der Methoden von Knublauch, Feld, Seil, der Polysulfid- u. der Schwefelsäuremethode. Experimentelle Nachprüfung der beiden zuletzt genannten Verff. u. der Methode von Feld in der Ausführung von Hinden. Die Schwefelsäuremethode wird als günstigste bezeichnet. Anschließend wird nachgewiesen, daß bei der trockenen Reinigung mit H_2S gesätt. Massen die stärkste Aufnahmefähigkeit für HCN zeigen. (Het Gas **53**. 194—200. 15/5. 1933. Delft.) Schuster.

V. Cerchez und **I. Ionescu-Muscel**, *Beitrag zur Untersuchung der Formolitreaktion.* Vff. finden bei Vergleichsbestst. der Niederschlagsmenge ausgehend von reinen aromat. KW-stoffen u. von Gemischen derselben Menge reiner aromat. KW-stoffe mit Bznn., die gegenüber der Mischung H_2SO_4-HCHO unempfindlich sind, daß im letzteren Fall die Niederschlagsmenge stark ansteigt. Sie schließen daraus, daß gewisse KW-stoffe, die gegenüber der Mischung H_2SO_4-HCHO unempfindlich sind, leicht angreifbar werden, sobald sie in Mischung mit anderen KW-stoffen vorliegen, die die n. Formolit-Rk.

eingehen. Ihre Hypothese begründen Vff. mit dem ähnlichen Verhalten des Trimethyläthylmethan, das gegenüber HNO_3 (d = 1,235) unempfindlich ist, aber in Mischung mit dem leicht nitrierbaren Cyclopentan ebenfalls nitriert wird. Die andere Hypothese ist die, daß durch Mischung von Aromaten mit Benzinen eine Verdünnung der akt. KW-stoffe in einem indifferenten Medium vorliegt, wodurch die Rk. erleichtert wird. Bei genau festgelegter Arbeitsweise glauben Vff. zu Vergleichswerten zu kommen. Vergleichszahlen tabellar. im Original. (Chim. et Ind. **29**. 781—85. April 1933.) K. O. M.

Curt Ehlers, *Der Conradsontest bei Autoölen.* Vf. stellt durch zahlreiche Verss. fest, daß ein Mineralöl (Neuöl), wenn es eine höhere *Conradsonzahl* ergibt, namentlich, wenn die Viscosität etwas höher liegt, kein schlechtes Öl zu sein braucht, andererseits gibt es schlechte Öle, die einen sehr niedrigen Conradsonwert haben. Durch das Arbeiten im Motor, ebenso wie durch Alterungsverss. im Laboratorium wird das Öl so verändert, daß es höhere Conradsonzahlen ergibt. Aus der Höhe der Conradsonzahl bei Neuölen kann man also nach Ansicht des Vfs. nicht auf die Güte eines Öles, bzw. auf das Verh. im Motor schließen. Auch kann man nicht Öle verschiedener Provenienz auf Grund des *Conradsontestes* miteinander vergleichen u. beurteilen. (Petroleum **29**. Nr. 19; Motorenbetrieb u. Maschinenschmier. **6**. 2—4. 10/5. 1933.) K. O. Müller.

Erz- und Kohle Flotation G. m. b. H., Bochum, *Flotationsverfahren.* Zur Trennung von *Fusain* von *Vitrain* u. *Durain* setzt man dem Kohleschlamm *Dextrin* oder *Stärke*, die mit *HCl*, anorgan. Chloriden oder organ. Säurechloriden vorbehandelt sind, u. ein niedrigsd. *Holzteeröl* zu. Man verwendet etwa 100—300 g dieser Stoffe je Tonne Rohkohle. Beim Luftdurchblasen durch den Schlamm scheidet sich ein Schaum ab, der das *Fusain* enthält. Um danach *Vitrain* u. *Durain* abzuscheiden, setzt man *Soda* oder *Wasserglas* bis zur neutralen Rk. zu u. flotiert unter Zusatz der üblichen Flotationsöle. (**E. P. 389 401** vom 22/9. 1932, ausg. 6/4. 1933. D. Prior. 26/9. 1931.) Dersin.

Carbonfix G m b. H., Paris, übert. von: **John Ivo Marek**, Paris, *Aschefreier Brennstoff.* Bei der Cellulosefabrikation gewonnenes Lignin wird durch Extraktion mit *Terpentinöl* von *Kolophonium* befreit, mit *HF* u. mit *NaOH*-Lauge behandelt u. dann verkokt. (**A. P. 1 904 833** vom 27/10. 1930, ausg. 18/4. 1933. Belg. Prior. 8/11. 1929.) Dersin.

Georg Zotos, Berlin-Charlottenburg, *Verfahren und Einrichtung zur Wärmebehandlung, insbesondere zur Destillation von festen Brennstoffen* durch Anwendung von überhitztem W.-Dampf u. Rekuperation der Wärme, dad. gek., daß man die h. Dest.-Prodd. mit einer verhältnismäßig großen, bereits teilweise vorgewärmten Menge von wss. *Phenol*emulsion in Wärme- u. Stoffaustausch bringt, während man letztere nach Erhitzung bis auf Siedetemp. durch Drucksenkung zur Dampfentw. zwingt, wobei die teilweise abgekühlte u. übrigbleibende Emulsion mindestens teilweise im geschlossenen Kreislauf in den Prozeß zurückgeführt wird. — Die Erzeugung von Zusatzdampf kann durch weitere Erhitzung der Emulsion oberhalb der Siedetemp. vor der Drucksenkung stattfinden. (**D. R. P. 576 277** Kl. 10a vom 29/7. 1931, aus. 9/5. 1933. **E. P. 389 343** vom 5/7. 1932, ausg. 6/4. 1933. D. Prior. 28/7. 1931.) Dersin.

Jean van Meurs und **Francis Émile Antoine François Bongarçon**, Frankreich, *Hochofenkoks.* Es wird ein Koks mit einem Aschegeh. von mindestens 12%, vorzugsweise 15—25%, verwendet. Der Koks, der die für den Hochofen erforderliche Festigkeit besitzt, bietet den Vorteil, daß die Menge an Zuschlägen im Hochofen verringert werden kann. Außerdem ist eine Aufbereitung der Kohle nicht erforderlich. (**F. P. 742 565** vom 8/12. 1931, ausg. 11/3. 1933.) Geiszler.

Stettiner Chamotte-Fabrik A.-G. vorm. Didier, Berlin-Wilmersdorf, *Trockene Kühlung von Koks.* Man arbeitet im kontinuierlichen Betrieb in Öfen mit waagerecht, senkrecht oder schräg liegendem Entgasungsraum. Die Kühlung erfolgt in einem nichterhitzten Teil des Vergasungsraumes. Während der ersten Gasentwicklungsperiode wird W.-Dampf in die Feuerung geleitet, der zusammen mit dem entwickelten Gas über den zu kühlenden Koks strömt. — Die Vorr. wird näher beschrieben. (**Dän. P. 43 903** vom 27/11. 1929, ausg. 30/3. 1931. D. Prior. 6/9. 1929.) Drews.

Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg A.-G., Nürnberg, *Verfahren zur Gewinnung einer Abdichtungsflüssigkeit für wasserlose Gasbehälter aus Steinkohlenteer*, gek. durch die folgenden Vorgänge: 1. Ausscheidung der Fraktionen des Steinkohlenteers, welche zwischen 210° einerseits u. 400—450° andererseits übergehen durch fraktionierte Dest. 2. Kühlung des so gewonnenen Destillats, bis das Rohanthracen in groben Krystallen

ausgefallen ist. 3. Filtrieren des gekühlten Destillats u. dadurch Ausscheidung der Anthracenkrystalle. 4. Abscheidung der unter 250° übergehenden Fraktionen aus dem Filtrat durch nochmalige Dest. (D. R. P. 576 696 Kl. 4c vom 16/6. 1929, ausg. 15/5. 1933.) M. F. Müller.

Ida Bronn, Berlin-Charlottenburg, **Concordia-Bergbau-Akt.-Ges.**, Oberhausen, Rhld., und **Georg Fischer**, Oberhausen-Holten, *Verfahren zum Entfernen von Acetylen, Diacetylen und anderen Kohlenwasserstoffen mit dreifacher Bindung aus Koksofengas* durch Wäsche unter Druck, dad. gek., daß als Waschmittel für diesen Zweck bekannte, ammoniakhaltige Salzlsgg. oder Suspensionen der Verbb. von Schwermetallen, wie *Kupfer, Silber* u. *Quecksilber*, welche mit den Acetylenen Metallverbb. zu bilden vermögen, bei einem Überdruck von beispielsweise 30 at verwandt werden. — Die Behandlung des *Koksofengases* soll erst nach dem Auswaschen von CO_2, *S-* u. *Cyan*verbb. erfolgen, wobei man geringe Mengen organ. Stoffe, wie *Paraffinöl, Mittelöl* oder *Pyridin* zu den Lsgg. zusetzen kann. (D. R. P. 576 408 Kl. 26d vom 25/11. 1927, ausg. 10/5. 1933.) Dersin.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag, Holland, *Herstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Acetylen.* Man leitet *Acetylen* bei erhöhter Temp. über Katalysatoren, die freies *Se* oder *Te* enthalten. Man führt z. B. *Acetylen* bei 670° mit einer Geschwindigkeit von 100 ccm pro Min. über einen Katalysator, der aus 25 g *Te*, die auf 200 ccm Bimsstein gebracht sind, besteht. Man erhält je 25 l *Acetylen*, 10 g KW-stoffe mit 50% *Bzl.*-KW-stoffen. Man kann die Rk. auch in Ggw. von Gasen ausführen, die wärmeabsorbierende Rkk. bewirken, z. B. in Ggw. von *Butan*, das gespalten wird. (Holl. P. 29 094 vom 4/4. 1928, ausg. 15/3. 1933.) Dersin.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Erleichterung der Ingangsetzung von Verbrennungsmotoren* unter Zufuhr eines in einer nichtfl. M. enthaltenen fl. Brennstoffes zum Arbeitszylinder, dad. gek., daß der fl. Brennstoff an der Zufuhrstelle durch mechan. Druck aus der nichtfl. M. ausgeschieden wird. — Das Verf. wird z. B. so durchgeführt, daß man aus dem Rohr, welches den durch eine chem. Rk. in feste Form gebrachten KW-stoff enthält, den Brennstoff freimacht u. in eine aufsaugende M., z. B. Twist, bringt. Führt man die mit dem fl. KW-stoff befeuchtete M. in das Ansaugrohr des betreffenden Motors ein, so kann dieser selbst bei sehr niedriger Temp. in Gang gesetzt werden. Es wird eine Vorr. beschrieben, bei der verfestigtes *Pentan* Verwendung findet. Beispielsweise wird noch die Ausfällung von *Abietinsäure* mit NH_3 in Bzn. erwähnt, durch die ein verfestigter KW-stoff erhalten wird. (Dän. P. 43 637 vom 19/2. 1930, ausg. 26/1. 1931. D. Prior. 25/3. 1929.) Drews.

Siemens-Schuckertwerke A.-G., Berlin, *Verwendung von Isolierölen*, die durch ein- oder mehrmalige Dest. unter Vermeidung des Crackens u. unter Ausschluß jeglicher raffinierenden Behandlung mit Chemikalien oder Adsorptionsmitteln erhalten wurden, für ölgefüllte Hochspannungskabel o. dgl. — Eine Mischung solcher Öle mit anderen Ölen oder Harzen kann als Kabelmasse verwendet werden. Ein besonders geeigneter Ausgangsstoff ist Texasrohöl, das in geschlossenen Behältern über Rohre geleitet wird, durch deren Inneres erhitzter Hg-Dampf strömt. (Dän. P. 43 660 vom 24/11. 1928, ausg. 2/2. 1931. D. Prior. 7/12. 1927 u. 28/6. 1928.) Drews.

Standard Oil Co., übert. von: **Robert E. Wilken**, Whiting, Indiana, *Ziehöl*, bestehend aus einer wss. Mineralölemulsion in Mischung mit animal. Fetten, wie Talg, einer Mineralöl l. Seife der Mineralölsulfonsäuren (mahogany soap) u. gegebenenfalls einer Fettsäureseife. (A. P. 1 907 920 vom 3/9. 1927, ausg. 9/5. 1933.) Richter.

Curt Gropengießer, Frankreich, *Herstellung stabiler Gele aus Ricinusöl.* Ricinusöl wird unter hohem Druck in Eigelb fein bis zur Größe unter 1 μ zerstäubt u. mit einer wss. Lsg. eines organ. Schutzkolloids vermischt. Die Gele finden als Staufferfett Verwendung. (F. P. 743 773 vom 7/10. 1932, ausg. 6/4. 1933.) Richter.

Sinclair Refining Co., New York, übert. von: **John Walsko**, Whiting, Indiana, *Reinigung von Schmierölen.* Die Schmieröle werden gleichzeitig mit Nitrobenzol u. H_2SO_4 behandelt u. nach Abtrennung des Säureschlammes mit Absorptionsmitteln gereinigt u. dest. Die erhaltenen Schmieröle haben eine Viscosität von 70 Sek. S. U. bei 100°. (E. P. 390 697 vom 26/7. 1932, ausg. 4/5. 1933. A. Prior. 1/8. 1931.) Richter.

Filtrol Co. of California, Los Angeles, übert. von: **Daniel S. Belden**, V. St. A., *Raffination und Destillation von Mineralölen, insbesondere Schmierölen.* Man erhitzt das Öl, dem Absorptionston zugesetzt wurde, in einer Rohrschlange ohne Crackung u. führt es in eine unter Vakuum stehende Fraktionierkolonne ein, während gleichzeitig ein erhitztes inertes Gas, wie CO_2 oder N_2, eingeleitet wird. Die Fraktionen werden in

verschiedenen Höhen abgezogen u. der unkondensierte Teil der Dämpfe mit dem Gas aus der Kolonne in einen Kühler geführt, in dem diese Anteile kondensiert werden, während das Gas zurückgeleitet wird. Man kann die Öldämpfe auch über Böden führen, die mit Absorptionston bedeckt sind. (**A. P. 1 898 168** vom 10/6. 1929, ausg. 21/2. 1933.) Dersin.

XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündwaren.

Alejandro Lifchuz, *Die neuen Fortschritte in der Chemie der Explosivstoffe.* Vortrag. Anwendung, Nachteile u. Herstellungsverff. für Pb-Azid werden besprochen, ferner Tetrazolderivv. u. Polyazide des Nitrobenzols, Dinitroglykol, Tetranitropentaerythrit, Cyclotrimethylentrinitramin (Hexogen) u. die Herst. von Schießpulver ohne Anwendung flüchtiger Lösungsmm. (An. Soc. espaň. Fisica Quim. **31**. 89—102. 1933. Galdácano [Bilbao].) Willstaedt.

H. Muraour und **G. Aunis**, *Das Gesetz der Verbrennung kolloidaler Pulver.* Verss. zur Best. der Verbrennungsgeschwindigkeit eines Nitrocellulosepulvers bei möglichst gleichem Höchstdruck, jedoch verschiedener Ladedichte (eine Abkühlungsspirale, die in die Verbrennungsbombe eingelegt wird, gestattet, die Ladedichte um 30—40% gegenüber dem Vergleichsvers. zu erhöhen) zeigen, daß die Gesamtdauer der Verbrennung von der Gasdichte nicht beeinflußt wird. Die Annahme, daß die Verbrennungsgeschwindigkeit der Gasdichte proportional sei (vgl. Hunt u. Hinds, C. **1933**. I. 553) wird durch dieses Ergebnis widerlegt. Die Verss. bestätigen die Auffassung der Vff., daß die zum therm. Zerfall eines Pulvers nötige Energie durch die Molekülstöße der h. Gase u. zusätzlich durch eine strahlungsähnliche Einw. übertragen wird. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**. 544—46. 20/2. 1933.) F. Becker.

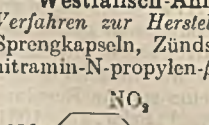
A. Foulon, *Fortschritte in der Herstellung und Verwendung von Nitrocellulose.* Über neuere Verff. zur Herst. u. Reinigung von Nitrocellulose, ihrer Vorbereitung zum Versand u. ihrer Verarbeitung zu lösemittelfreien Pulvern (Ersatz von Nitroglycerin durch Polyglykolnitrate) u. Kunststoffen wird zusammenfassend berichtet. (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **28**. 143—46. Mai 1933.) F. Becker.

K. Murakoshi, Tokyo-fu, *Elektrische Reinigung von Schießbaumwolle und anderen Nitrocellulosen*, dad. gek., daß man das Material mit W. benetzt u. zwischen 2 Elektroden mit Wechselstrom oder einem mit Gleichstrom überlagerten Wechselstrom behandelt. (**Japan. P. 100 065** vom 9/2. 1932, ausg. 13/3. 1933.) Buchert.

Państwowa Fabryka Prochu i Materjałow Kruszących, **Stanisław Markiewicz**, **Jerzy Kardaszewicz** und **Tadeusz Smiśniewicz**, Polen, *Plastische Sprengmassen.* Die Gasölfraktion vom Kp. 120—160° (Solventnaphtha) wird durch Eintragen in 77 Teile H_2SO_4 + 23 Teile HNO_3 (1,52) unterhalb 30° nitriert; man erwärmt dann noch 1 Stde. auf 80°, worauf das Gemisch auf 20—30° abgekühlt wird, die Nitrokörper ausgewaschen u. bei 60—70° getrocknet werden. (**Poln. P. 15 917** vom 24/3. 1931, ausg. 30/5. 1932.) Schönfeld.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Walter C. Holmes**, Woodbury, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Sprenggelatine und Gelatinedynamit.* In Nitrate u. nitrierte Zucker enthaltenden Gelatinedynamiten werden als säurebindendes Mittel zweckmäßig 0,1—5% *MgO* an Stelle der früheren säurebindenden Zusätze verwendet. — Z. B. enthält eine solche Sprengmischung 28% Nitroglycerin, 6% nitrierten Rohrzucker, 1% Nitrocellulose, 50% $NaNO_3$, 7% Holzbrei, 4% Stärke, 2% S u. 2% MgO oder 24% Nitroglycerin, 0,6% Nitrocellulose, 10% NH_4NO_3, 8% Holzbrei, 51% $NaNO_3$, 2,4% Stärke, 2% S u. 2% MgO. (**A. P. 1 905 289** vom 31/8. 1929, ausg. 25/4. 1933.) Eben.

Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Act.-Ges. Chemische Fabriken, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Schieß- und Sprengstoffen*, rauchschwachen Pulvern, Sprengkapseln, Zündstoffen u. dgl., gek. durch die Verwendung von Trinitrophenylnitramin-N-propylen-β,γ-glykoldinitrat für sich oder zusammen mit anderen Stoffen.



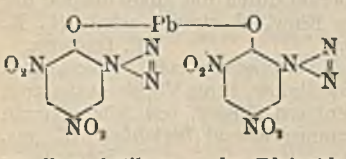
Das *Trinitrophenylnitramin-N-propylen-β,γ-glykoldinitrat* von der nebensteh. Formel entsteht durch Kondensation von Glycerin mit Anilin u. direkte Nitrierung des entstandenen Kondensationsprod. Es ist genügend stabil u. sensibel, hat von allen

bekannten aromat. Nitroverbb. die größte Sprengkraft u. eine stärkere Initiierwrkg. als Tetranitromethylanilin. (**D. R. P. 576 152** Kl. 78c vom 8/3. 1932, ausg. 8/5. 1933.) Eben.

Remington Arms Co., Inc., übert. von: **James E. Burns**, Bridgeport, Connecticut, V. St. A., *Herstellung von Zündsätzen für Zündhütchen.* (Vgl. A. P. 1862295; C. **1932**. II. 2276.) Die Zündsätze bestehen aus *Guanylnitrosaminoguanyltetrazen*, dem Pb-Salz des Trinitroresorcins, $Pb(NO_3)_2$, $Pb(CNS)_2$ u. Friktionsmitteln. — Z. B. besteht eine Zündmischung für Randfeuermunition aus 2—5, vorzugsweise 2% Guanylnitrosaminoguanyltetrazen, 30—50%, vorzugsweise 40% Pb-Trinitroresorcinat, 25—40, vorzugsweise 30% $Pb(NO_3)_2$, 5—15, vorzugsweise 8% $Pb(CNS)_2$ u. 10—20, vorzugsweise 20% Glaspulver. In Zentralfeuermunition enthält die Mischung z. B. 1—5% Guanylnitrosaminoguanyltetrazen, 25—35% Pb-Trinitroresorcinat, 50—60% $Pb(NO_3)_2$, 5—15% $Pb(CNS)_2$ u. 2—10% Ca-Silicid. (**A. P. 1 905 795** vom 30/9. 1929, ausg. 25/4. 1933.) Eben.

Remington Arms Co., Inc., übert. von: **James E. Burns**, Bridgeport, Connecticut, V. St. A., *Zündsätze für Zündhütchen.* Zum Ref. über A. P. 1878621; C. **1933**. I. 357 wird noch nachgetragen, daß in den dort beschriebenen Zündmischungen an Stelle des Pb-Pikrats ein Pb-Salz des Trinitroresorcins von der Formel $C_6H(NO_2)_3O_2Pb$ in annähernd der gleichen Menge Verwendung finden kann. (**A. P. 1 905 796** vom 27/8. 1930, ausg. 25/4. 1933.) Eben.

Winchester Repeating Arms Co., übert. von: **Joseph D. Mc Nutt**, New Haven, Connecticut, V. St. A., *Zündsätze für Zündhütchen und Sprengkapseln.* Die Zündsätze enthalten neben gebräuchlichen Bestandteilen das n. Pb-Salz des *Dinitrophenylazids* von der nebenstehenden Formel, welches in der Form des Na-Salzes durch Rk. von NaN_3 mit *Diazodinitrophenol* in Acetonlsg. entsteht. Durch Umsetzung mit $Pb(NO_3)_2$ wird das Pb-Salz aus dem Na-Salz hergestellt. Seine Brisanz liegt zwischen der des Knallquecksilbers u. des Bleiazids, die Empfindlichkeit gegen Schlag u. Reibung entspricht der des ersteren, doch kommt man mit geringeren Mengen aus. Es ist gegen chem. Einflüsse stabil. — Z. B. besteht eine für Zentralfeuerpatronen geeignete Mischung aus 15% Pb-Salz des *Dinitrophenylazids*, 30% $Ba(NO_3)_2$, 25% *Pb-Peroxyd*, 18% Sb_2S_3, 6% *Ca-Silicid* u. 6% *Trinitroresorcin*. Eine für Randfeuerpatronen bestimmte Mischung enthält z. B. 15% Pb-Salz des Dinitrophenylazids, 25% $Ba(NO_3)_2$, 12% Pb-Peroxyd, 17% Diazodinitrophenol, 8% Trinitroresorcin, 22% Glaspulver u. 1% Gummiarabicumlsg. (**A. P. 1 906 394** vom 27/9. 1932, ausg. 2/5. 1933.) Eben.



Hercules Powder Co. und **Henry Edward Nash**, Wilmington, Delaware, V. St. A., *Granatzünder.* Es wird eine Zünderkonstruktion beschrieben, die keine Ventilöffnung für die beim Verbrennen des Pulversatzes sich entwickelnden Gase aufweist. Infolgedessen wird die Mischung dieses Pulversatzes so gewählt, daß ein Minimum an Gasen beim Abbrennen entsteht. Sie besteht aus einem Oxydationsmittel, z. B. BaO_2, $KClO_3$ oder $KMnO_4$ u. einem Element der rechten Kolonne der VI. Gruppe des period. Systems, also aus S, Se oder Te, u. enthält gegebenenfalls noch ein inertes Füllmittel, wie z. B. *BaO*. — Z. B. besteht ein solcher Brennsatz aus einer mechan. Mischung aus 85% BaO_2 u. 15% Se. Zweckmäßig wird diese Mischung durch Erhitzen auf 120—160° homogenisiert. Dazu 1 Abb. (**E. P. 384 776** vom 21/11. 1931, ausg. 5/1. 1933. A. Prior. 1/8. 1931.) Eben.

Hercules Powder Co., Wilmington, Delaware, V. St. A., *Füllung für Granatzünder.* Die Füllung besteht aus 50—98% Pb_3O_4 als oxydierendem Mittel, 1—30% *BaO*, *MgO* oder *Bleiglätte* als inertem Füllstoff u. 2—50% *S*, *Se* oder *Te*. — Z. B. werden 91% Pb_3O_4, 3% S u. 6% Bleiglätte gemischt. Das Gemisch wird mit W. zu einer Paste angemacht, die in einer Kugelmühle gemahlen u. durch einen h. Luftstrom getrocknet wird. Der erhaltene Kuchen wird zerkleinert u. das erhaltene Pulver einem Härtungsprozeß bei 120—130° unterworfen, worauf es gekörnt wird. Die Zündmischung entwickelt bei der Verbrennung ein Minimum an Gas u. gestattet eine genaue Regelung der Brennzeit. (**E. P. 385 834** vom 6/5. 1932, ausg. 26/1. 1933. A. Prior. 1/8. 1931. **Zus. zu E. P. 384 776; s. vorst. Ref.**) Eben.

George U. Graff, Washington, Columbia, V. St. A., *Zündmischung für pyrotechnische Zwecke.* Zum Entzünden von Nebeltöpfen, Rauchkerzen, Sternen, Sonnen u. dgl. werden Mischungen aus 10 Teilen Ca-Silicid, 30 Teilen Pb-Peroxyd u. 25 Teilen

Ferrosilicium in Pulverform oder aus 10 Teilen Ca-Silicid, 15 Teilen Pb-Peroxyd, 30 Teilen pulvrigem Ferrosilicium u. 30 Teilen CuO verwendet. (**A. P. 1 903 814** vom 18/5. 1932, ausg. 18/4. 1933.) Eben.

Soc. Française des Munitions de Chasse, de Tir et de Guerre, Frankreich, *Patronenhülsen für Bolzenpistolen für Schlachtzwecke.* Die üblichen Papphülsen von Patronen von Bolzenpistolen für Schlachtzwecke werden durch Hülsen aus dünnem, gegebenenfalls nitriertem Papier, welches mit einem leichtverbrennlichen Celluloidlack getränkt ist, ersetzt. Diese Hülsen verbrennen ohne Rückstand. (**F. P. 739 218** vom 28/6. 1932, ausg. 6/1. 1933.) Eben.

XXI. Leder. Gerbstoffe.

Urbain V. Thuau fils, *Die Anwendung der Röntgenstrahlen in der Gerbereichemie und Lederindustrie.* Nach eingehender Einleitung über die Anwendung der Röntgenstrahlen beschreibt Vf. seine Verss., die er mit Röntgenstrahlen (Cu als Antikathode) an Haut, entmineralisierter Haut u. (mit Formaldehyd, vegetabil. u. mineral. Gerbstoffen) ausgegerbten Hautstücken ausgeführt hat. Vorläufig konnte Vf. noch zu keinen eindeutigen Ergebnissen gelangen. (Cuir techn. **22** (26). 108—10. 15/4. 1933.) Mecke.

—, *Die Herstellung von Leder.* Die Anlage einer Lederfabrik wird an Hand von Abbildungen in großen Zügen beschrieben. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **9**. 154—158. Mai 1933.) Seligsberger.

A. Dohogne und **G. Rezabek**, *Versuche des Basischmachens von Alaun und Aluminiumsulfat.* Zuerst untersuchten Vff. den Einfluß des Zusatzes von Na_2CO_3-Lsgg. auf die Basizität von $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$-Lsgg., u. zwar bestimmten Vff. den Ausflockungspunkt. Dieser war sehr stark abhängig von der Endkonz. an Al_2O_3. Sie erhielten dabei folgende Werte:

Endkonz. an Al_2O_3	1,16	0,80	0,66	0,49	0,32%
Basizität nach Schorlemmer . . .	39,6	36,3	33,0	29,7	23,1%

Infolge geringerer Löslichkeit des Alauns bekommt man folgende Reihe:

Endkonz. an Al_2O_3	0,90	0,50	0,34	0,26	0,22	0,14	0,097%
Basizität nach Schorlemmer	39,4	31,5	28,1	20,25	19,9	15,17	13,5 %

(ausführliche Tabellen). (Cuir techn. **22** (26). 122—25. 1/5. 1933.) Mecke.

E. K. Moore, *Untersuchungen über die Chemie des Äscherns.* VII. *Der Einfluß verschiedener Stickstoffverbindungen auf die Enthaarung mit Calciumhydroxydsuspensionen.* Mit techn. Unterstützung von **R. Koppenhoefer**. (VI. vgl. C. **1933**. I. 4085.) Eine große Anzahl vorwiegend organ. N-Verbb. wurden auf ihre enthaarungsbeschleunigende Wrkg. im Kalkäscher geprüft. Im allgemeinen wurden 0,32-molare Lsgg. angewandt. Raschere Haarlockerung bewirkten Methyl-, Äthyl-, Dimethyl-, Diäthyl- u. Äthanolamin (während Di- u. Triäthanolamin wirkungslos waren), ferner Äthylendiamin, NH_2OH, NH_2NH_2, Guanidin, Aminoguanidin u. anscheinend auch n-Propylamin, n-Butylamin, sowie Piperazin. Dagegen waren alle Derivv. des Guanidins u. Semicarbazid ohne Wrkg., Pyridin, Chinolin u. viele untersuchte aromat. u. heterocycl. N-Verbb. verzögerten die Enthaarung (Tabellen!). Auch mit Piperidin u. ganz ausgeprägt mit der starken Base $(CH_3)_4NOH$ (nicht aber mit Derivv., wie Cholin oder Betain) wurde die Haarlockerung beschleunigt. Ein Teil der Ergebnisse kann nach Vff. mit dem Hinzutritt gewisser hemmender Substituenten erklärt werden, z. B. beim Übergang vom Mono- zum Di- u. Triäthanolamin. (J. Amer. Leather Chemists Ass. **28**. 245—59. Mai 1933. Cincinnati, Dep. of Leath. Res.) Seligsberger.

E. Stiasny und **F. Tacheci**, *Über die Einwirkung von Säuren auf verschieden vorbehandelte Chromhydroxyde. Beiträge zum Verständnis der Chromgerbung.* XVI. (XV. vgl. C. **1933**. I. 1888.) In Vorverss. wurde festgestellt, daß bei äquivalenten Zusätzen verschiedener Säuren zu gekochtem oder ungekochtem $Cr(OH)_3$ Lsgg. mit erheblichen p_H-Unterschieden entstehen, u. daß zwischen 2 aufeinanderfolgenden Säurezusätzen ein durch p_H-Änderungen erkennbares Nachreagieren leicht entolbarer OH-Gruppen stattfindet. In den Hauptverss. wurden die gleichen Vorgänge eingehender studiert. Zunächst wurden 0,3—3 Mole HCl pro 1 Cr h. oder k. auf frischgefälltes u. auf lange gealtertes oder gekochtes $Cr(OH)_3$ zur Einw. gebracht, u. hierauf der p_H-Wert u. die Farbe der Lsgg. beobachtet. In den gemessenen p_H-Werten kommt einerseits der Säureverbrauch infolge der Auflsg. von $Cr(OH)_3$ durch die Säure u. andererseits eine Aciditätserhöhung infolge Verolung der gel. Anteile zum Ausdruck. Aus den in Tabellen oder Diagrammen wiedergegebenen Einzelheiten ist zu entnehmen, daß eine frische

$Cr(OH)_3$-Suspension in der Kälte schon gegenüber 1—2 Molen HCl (unter Bldg. schwach verolter bas. Salze) stark reagiert u. daher die p_H-Werte der Lsg. über 4 liegen, daß dagegen in der Hitze die p_H-Erniedrigung beinahe so stark ist wie bei Ggw. von stark veroltem $Cr(OH)_3$. Diesem gegenüber verhält sich h. oder k. HCl nahezu gleichartig, die lösende Wrkg. ist gering u. daher der p_H-Wert der Lsg. sehr niedrig. Auch die p_H- u. Farbänderungen bei längerer Einw. verschiedener HCl-Mengen (bis 60 Tage) wurden untersucht. Analoge Verss. wurden ausgeführt mit H_2SO_4, $H_2C_2O_4$, HCOOH, CH_3COOH, Wein-, Milch- u. Citronensäure. Bei der Einw. von Oxal- u. Citronensäure auf schwach veroltes $Cr(OH)_3$ findet insbesondere in der Hitze die Bldg. von Acidochromisäuren statt. Die Citrato-Cr-Säuren sind stärker sauer als die Citronensäure selbst, in ihrer Ggw. ist also das p_H der Lsg. unter Umständen niedriger als in einer Citronensäurelsg. der gleichen Verdünnung. Die Komplexbldg. bei Einw. von Oxalsäure offenbart sich in ihrer auffallend stark lösenden Wrkg. schon in der Kälte gegenüber gekochtem $Cr(OH)_3$, das von den anderen Säuren auch in 60 Tagen nur wenig angegriffen wurde. Lsgg., die bei der Einw. von HCl auf $Cr(OH)_3$ entstehen, u. Rk.-Gemische derselben Endzus., die bei Einw. von $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ auf $Cr(OH)_3$ erhalten werden, zeigen nach Vff., namentlich nach dem Kochen, im Aussehen u. im p_H genügende Übereinstimmung. Vff. überzeugten sich schließlich auch, daß durch ungel. gebliebene $Cr(OH)_3$-Anteile die oft in mehr oder weniger trüben Lsgg. bestimmten p_H-Werte nicht beeinflußt werden. (Collegium **1933**. 265—82. Mai. Darmstadt, Techn. Hochschule.) Seligsberger.

—, *Vorgerbung und Vorgerbungsmittel.* Nach Angaben über die Gründe der Vorgerbung (Fixierung der Schwellung der Blöße, Peptisation u. Löslichmachung der schwerlöslichen vegetabil. Gerbstoffe) beschreibt Vf. die Vorgerbung mit Formol, synthet. Gerbstoffen (Clarex, Diaclar, Irgatan, Sellatan, Tanesco, Gerbstoff F oder FC-Pulver), Schwefel, Phosphaten, Chinon, $Al_2(SO_4)_3$, „Pretannic" u. Tragasol. (Cuir techn. **22** (26). 138—42. 15/5. 1933.) Mecke.

—, *Die „Nappa"-Gerbung.* Nach dem Waschen der weißgaren Felle werden sie mit Gambir (40 g pro Fell) 1 Stde. im Faß gegerbt. Darauf läßt man zu dem Bad eine $K_2Cr_2O_7$-Lsg. (2 g pro Fell) hinzulaufen u. walkt noch 1 Stde. Nach leichtem Abspülen werden die Leder mit bas. Farbstoff gefärbt u. darauf mit 30 g Eigelb + 10 g NaCl pro Fell gelickert. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] **1933**. 105. 21/5.) Mecke.

G. Génin, *Das Färben von Chromleder.* Allgemeine Angaben über Neutralisieren, Beizen u. Färben von Chromleder. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] **1933**. 114—17. 21/5.) Mecke.

Ed. Balay, *Die Industrie der Kastanienholzextrakte und der Cellulosefabrikation aus Kastanienholz.* Vf. gibt einen allgemeinen Überblick über die geograph. Verbreitung der Kastanienbäume, die Verwendung des Holzes für Gerbextrakte u. Cellulose, sowie über Maßnahmen zur Förderung des Anbaues von Kastanienbäumen. (Bull. Inst. Pin [2] **1933**. 89—92. 15/4.) Mecke.

D. H. Cameron und **R. S. Adams**, *Die Chrombestimmung in Brühen und Leder nach der Überchlorsäuremethode.* Vff. übertragen die von Lichtin ausgearbeitete Methode (C. **1930**. II. 2161) auf Cr-Brühen u. Cr-Leder. Die Cr-Best. in Brühen (frisch, gebraucht) erfolgt genau nach Lichtins Angaben. Bei grünem, ungefettetem u. ungerichtetem Leder werden 5—6 g direkt in einem 125 ccm-Erlenmeyer gewogen, 10—15 ccm Überchlorsäure hinzugegeben u. aufgeschlossen. Fertiges Leder dagegen wird zuerst im Pt-Tiegel verascht. Die Asche wird quantitativ in einen 125 ccm-Erlenmeyer überführt u. mit 10 ccm Überchlorsäure oxydiert. (J. Amer. Leather Chemists Ass. **28**. 274—78. Mai 1933.) Mecke.

N. V. Industrieele Mij. V. H. Noury & van der Lande, Deventer, *Waschen von nicht enthaarten Häuten.* Die flach u. eben gelegten Häute werden im Fl.-Bad hin- u. herbewegt, u. hierbei einem von einer über der Fl. angebrachten Walze ausgeübtem Druck ausgesetzt. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Druckwalze wird der Bewegungsgeschwindigkeit der Häute angepaßt. Auf diese Weise wird das Klumpen der Felle vermieden. (**Dän. P. 44148** vom 7/7. 1930, ausg. 26/5. 1931. Holl. Prior. 16/7. 1929.) Drews.

Johann Rauch und **Viktor Becker**, Graz, *Verfahren zur Vorbehandlung von tierischen Blößen vor der Gerbung.* Man behandelt die geäscherten Blößen mit einer Mischung aus vegetabil. Gerbstoffen u. Eiweißstoffen u. fixiert durch den Zusatz von Säuren oder Salzen dieses Gemisch im Innern der Häute durch die Bldg. eines

Gerbstoffeiweißniederschlages. Man erzielt auf diese Weise eine Einlagerung von wenigstens 20% Trockensubstanz auf das Fertigleder berechnet. — Man walkt z. B. 100 kg geäscherte u. entkälkte Blößen beispielsweise mit 180—200 l einer alkal. Gerbstoff-Leimmischung von 15 bis 20° Bé ca. 18 Stdn., bis dieselben gleichmäßig durchdrungen sind u. hängt dann dieselben in ein schwaches Säurebad ca. 12 Stdn. ein. (Oe. P. **132 929** vom 25/11. 1931, ausg. 25/4. 1933.) SEIZ.

XXIV. Photographie.

Karl Rajsky, *Über einen neuen Effekt bei der Belichtung von Bromsilberschichten mit weißem Lichte.* Nach Verss. des Vfs. wirkt eine langdauernde Nachbelichtung durch Na-Licht auf ein auf einer unsensibilisierten Platte durch direkte Bestrahlung entstandenes latentes Bild additiv, auf ein durch Lichtstreuung entstandenes (Diffusionslichthof) dagegen weniger bis gar nicht verstärkend. Zur Erklärung wird angenommen, daß das Streulicht hauptsächlich aus dem langwelligen Anteil des weißen Lichtes besteht. Bei gefiltertem langwelligen oder kurzwelligen Licht ist die Schwärzung durch Streustrahlung geringer als bei weißem Licht, woraus gefolgert wird, daß eine bestimmte lang- oder kurzwellige Streustrahlung nicht keimbildend wirken kann, sondern erst durch gleichzeitige Einw. beider ein latentes Bild entsteht. (Photogr. Korresp. **69**. Nr. 3. Suppl. 5—9. März 1933.) FRIESER.

Casimir Jausseran, *Über die Veränderung des latenten Bildes.* Etwas ausführlichere Wiedergabe der schon C. **1933**. I. 3527 referierten Arbeit. (Sci. Ind. photogr. [2] **4**. 137—45. Mai 1933.) FRIESER.

G. Kögel, *Zur Systematik der Infrarotaufnahme antiker und moderner radierter Schriften.* Bei antiken radierten Schriften konnte durch Aufnahme bei infrarotem Licht in einem nicht ganz definierten Falle eine Verbesserung der Wiedergabe erzielt werden. Bei modernen radierten Schriften muß von Fall zu Fall untersucht werden, ob sie einen Vorteil bringt. Jedenfalls steht fest, daß die Infrarotreflexion von der chem. Beschaffenheit der Substanz abhängt, ohne mit der Rotreflexion in Beziehung zu stehen. (Photogr. Korresp. **69**. 33—34. März 1933.) FRIESER.

André Charriou, *Untersuchung der durch die Trocknung unbelichteter photographischer Platten bedingten Fehlererscheinungen.* Vf. zeigt, daß die Trocknung unbelichteter Platten in 30 Minuten beendet sein kann. Eine schnelle Trocknung bringt keine Nachteile mit sich, während ein langsames Trocknen Änderungen in der Eig. der Schicht hervorrufen kann. Die Trocknung soll unabhängig von den Eigg. der Außenluft mit konstanter Temp. u. Luftfeuchtigkeit vorgenommen werden, die Platten sollen horizontal liegen u. die Luft horizontal darüber streichen. Gewisse Fehlererscheinungen wie schwarze oder weiße Punkte treten um so weniger auf, je schneller die Trocknung vorgenommen wird. (Sci. Ind. photogr. [2] **4**. 105—08. April 1933.) FRIESER.

G. Kögel, *Über das Ausbleichen desensibilisierender Sensibilisatoren.* Vf. untersucht die Lichtempfindlichkeit von Capriblau, Neublau, Nilblau u. Irisblau. Gelatinepapier wurde mit diesen Farbstoffen getränkt, im EDER-HECHT-Photometer unter Farbfiltern belichtet u. mit Ag-Metol-Eisessig entwickelt. Bei allen vier Farbstoffen, besonders aber bei Capriblau u. Neublau trat durch die langwellige Strahlung (Gelb—Grün—Rot) eine starke Wrkg. ein. Durch Zusatz von Thiosinamin bleichen Neublau u. Nilblau schneller als Capriblau aus. (Photogr. Korresp. **69**. 66—67. Mai 1933.) FRIESER.

Hermann Stadlinger, *Geheimnisvolle Stoffe in der Emulsionsgelatine.* Die Photogelatine enthält teilweise noch unerforschte, chem. oder physikal. wirksame Bestandteile, die teilweise die Lichtempfindlichkeit der Silbersalzemulsion, teils die Schleierbldg. beeinflussen u. an die Gelatine ihre photochem. Aktivität erteilen. Übersicht über die diese Probleme betr. Patentliteratur. (Gelatine, Leim, Klebstoffe **1**. 61—64. April 1933.) BACH.

F. Jentzsch, *Über Feinkornentwickler.* Vf. führt eine Reihe von Stellen aus der Literatur an, aus denen die Übereinstimmung verschiedener Autoren hervorgeht, daß bei Vergleich gleicher Dichten durch n. Feinkornentw. keine Verfeinerung des Kornes erzielt wird. (Photogr. Korresp. **69**. 65—66. Mai 1933.) FRIESER.

Raymond Davis und **Gerald K. Neeland**, *Veränderung der photographischen Empfindlichkeit mit der Dauer der Entwicklung.* Die Verss. der Vff. ergeben eine für die einzelnen Plattensorten verschiedene Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Entwicklungsdauer. Bei der Angabe der Empfindlichkeit oder beim Vergleich der

Empfindlichkeit verschiedener Emulsionen ist es nötig, diese Abhängigkeit zu kennen. (Bull. Soc. franç. Photogr. Cinématogr. [3] **20** (75). 85—94. 4/4. 1933.) FRIESER.

K. Weber, *Über Schleierbildungen durch Farbstoff-Schwermetallsalzgemische.* Die von LUPPO-CRAMER (C. **1933**. I. 885) beobachtete Schleierbldg. beim Entwickeln photograph. Platten, die mit desensibilisierenden Farbstoffen u. mit Mangan-, Ferro- oder Quecksilbersalzen imprägniert sind, tritt nur ein, wenn für das Metallsalz ein ganz bestimmter Entwickler verwendet wurde. Vf. nimmt an, daß die Schleierbldg. durch die Leukobase des desensibilisierenden Farbstoffes bewirkt wird, die durch Reduktion durch das Metallsalz entsteht. Der ganze Prozeß wird aber erst dann möglich, wenn die Red. des oxydierten Metallions durch den Entwickler mit genügender Geschwindigkeit verläuft, was wieder von der Entwicklersubstanz u. der Alkalität des Entwicklers abhängig ist. (Photogr. Korresp. **69**. 34—36. März 1933. Zagreb, Phys.-chem. Inst. d. Univ.) FRIESER.

A. Seyewetz, *Über aromatische Azimide als neue Mittel gegen photographischen Schleier.* (Photogr. Korresp. **69**. 67—69. Mai 1933. — C. **1933**. I. 3860.) FRIESER.

Gottfried Spiegler und **Kalman Juris**, *Grundlagen des neuen Verfahrens und Vorrichtung zur Herstellung ausgeglichener Kopien.* Um von harten Negativen gut abgestufte Kopien zu erhalten, wird zunächst ein unscharfes, hartes Diapositiv mit glasigen Lichtern hergestellt. Dieses wird beim Kopieren zunächst vor das Negativ gebracht, um die Schattenpartien zurückzuhalten u. hierauf wird ohne Diapositiv nachkopiert. (Photogr. Korresp. **69**. 36—41. März 1933. Wien, Röntgentechn. Versuchsanst. d. Vereins Elektrotechn. Versuchsanstalten.) FRIESER.

—, *Das Farbphotographieverfahren nach Bariss.* Das Verf. nach A. v. BARISS entspricht einem verbesserten Aufsaugeverf. Der Druckfilm wie das Gelatinepapier sind speziell hergestellt u. als Farbstoffe werden bas. Farbstoffe von der Tyazin- u. Oxazingruppe verwendet. Das Farbbild kann in einigen Minuten hergestellt werden. Außerdem wurde eine Kamera zur gleichzeitigen Aufnahme der drei Teilbilder hergestellt. (Brit. J. Photogr. **80**. Nr. 3809. Suppl. 18. 5/5. 1933.) FRIESER.

—, *Sensibilisierte und gefärbte Filme für Farbfilmpositive.* Bericht über das E. P. 385293 von TECHNICOLOR MOTION PICTURE CORPORATION u. L. T. TROLAND (C. **1933**. I. 4524). Es wird ein Verf. beschrieben, um die Form der Schwärzungskurve in ihren verschiedenen Teilen verschieden zu beeinflussen, indem man eine sensibilisierte Emulsion in bestimmter Weise anfärbt u. mit Licht von bestimmter spektraler Zus. kopiert. Das Verf. ist hauptsächlich zur Herst. von Positiven für das Aufsaugeverf. bestimmt. (Brit. J. Photogr. **80**. Nr. 3809. Suppl. 18—20. 5/5. 1933.) FRIESER.

Alfred Grabner, *Die Farbenphotographie von Fluorescenzerscheinungen an mikroskopischen Präparaten.* Eine mkr. Beobachtung von Fluorescenzerscheinungen ist vor allem bei uneinheitlichen Körpern wie organ. Geweben wichtig, da das makroskop. beobachtete Fluorescenzlicht oft eine Mischung von in verschiedenen Farben leuchtenden Teilchen ist. Für seine Arbeit verwendete Vf. eine Apparatur der OPT. WERKE C. REICHERT, Wien. Die Fluorescenzstrahlung wurde mit dem gefilterten Licht einer Metallbogenlampe angeregt. Es wurden Dreifarbenaufnahmen von 30—45 mm Durchmesser hergestellt. Die Belichtungszeit für die einzelne Aufnahme schwankte bei Verwendung von höchstempfindlichem panchromat. Material zwischen 4 Minuten u. 1 Stde. (Photogr. Korresp. **69**. Nr. 5. Suppl. 15—17. Mai 1933.) FRIESER.

Kurt Jacobsohn, *Richtige und falsche Angaben über die Empfindlichkeit des Aufnahmematerials.* Trotz aller Nachteile der Empfindlichkeitsbest. nach dem Schwellenwert tritt Vf. doch dafür ein, daß Empfindlichkeitsangabe in Scheinergraden durch Messung des Schwellenwertes ermittelt werden soll u. nicht durch Vergleich mit Emulsionen bekannter Scheinerempfindlichkeit. Eine ideale Methode sieht Vf. in der schon am Kongreß in Dresden vorgeschlagenen Verf., welches die Empfindlichkeitsangabe auf die Schwärzung 0,1 über den Schleier bezieht. (Photographische Ind. **31**. 483—85. 17/5. 1933.) FRIESER.

Henry W. Bennett, *Empfindlichkeitsbezeichnung H. & D. und Exposition in der Kamera.* Vf. zeigt an Beispielen, daß die Empfindlichkeitsbest. nach HURTER u. DRIFFIELD von den Ergebnissen der prakt. Prüfung abweicht. Dies ist besonders bei Emulsionen mit starkem Durchhang u. Objekten mit großem Kontrast der Fall. Als sicherste Prüfung einer Emulsion wird die Herst. einer Reihe von Vers.-Aufnahmen empfohlen. (Brit. J. Photogr. **80**. 237—38. 28/4. 1933.) FRIESER.

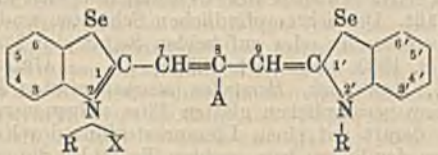
G. Geoghegan, *Einige Bemerkungen über die wahre Farbwiedergabe in der Photographie.* Vf. weist vor allem auf die Bedeutung der Farbe des Aufnahmelichtes für

die richtige Farbwiedergabe hin. Auch die Farbe des Lichtes, bei der die Farbphotographien betrachtet werden, ist von Wichtigkeit, wenn große Naturtreue angestrebt wird. (Brit. J. Photogr. **80**. Nr. 3809. Suppl. 16—18. 5/5. 1933.) FRIESER.

Loyd A. Jones & J. W. Mac Farlane, *Genaue Bestimmung des Verlängerungsfaktors eines Farbfilters und des photographischen Reflexionsvermögens farbiger Objekte.* Vff. beschreiben sehr ausführlich eine Apparatur, die zur Best. der photograph. Transmission u. Remission von Filtern u. gefärbten Flächen dient. Sie kann auch zur opt. Messung verwendet werden, wobei mit einem Flimmerphotometer heterochrom photometriert wird. (Sci. Ind. photogr. [2] **4**. 58—62. 98—102. März 1933. Kodak Lab.) FRIESER.

Otto Heinrich, *Die Erzeugung von Farbenempfindlichkeitskurven photographischer Schichten unter Berücksichtigung der Beleuchtungsfarbe.* Bei der Best. der Farbenempfindlichkeitskurve einer Emulsion u. dem Aussuchen des tonrichtigen Filters muß die Farbe des Tageslichts berücksichtigt werden. Die Best. der Lichtfarbe geschah durch Vergleich der Farbe eines metameren Farbanstriches mit einer Vergleichsskala aus nicht metameren Farben. (Photogr. Korresp. **69**. 69—71. Mai 1933. Reichenberg, Wissenschaftlich-technische Arbeitsstelle für Farbkunde.) FRIESER.

Kodak Ltd., London, übert. von: **Frank Luther White**, Amerika, *Sensibilisieren photographischer Emulsionen.* Einer Halogensilberemulsion wird ein Carbocyaninfarbstoff zugesetzt, der zwei Benzoselenazolkerne enthält, die durch eine Trimethenylkette miteinander verbunden sind, in welcher die H-Atome des mittleren C-Atoms durch eine Alkyl-, eine substituierte Alkyl-, eine Aryl- oder substituierte Arylgruppe ersetzt ist. Als Sensibilisator eignet sich z. B. ein Quaternärsalz eines Selenocarbocyanins nebenst. allgemeiner Struktur, worin A eine Alkyl- oder Arylgruppe, R eine Alkylgruppe u. X ein Säureradikal bedeuten. (**E. P. 390 406** vom 27/8. 1932, ausg. 27/4. 1933. A. Prior. 27/8. 1931.) GROTE.



Eugen Rieß, Wien, *Verändern des photochemischen Verhaltens lichtempfindlicher Substanzen.* Es werden Pyraziniumverbb. bzw. deren Substitutionsprodd. u. Derivv. mit Reagentien behandelt, die zur Bldg. quartärer Cyklammoniumsalze fähig sind, worauf man sie entweder ohne weitere Umsetzung oder erst nach erfolgter Kondensation, falls z. B. kondensationsfähige Methyl- oder Methylengruppen vorliegen, in gel. Zustand auf belichtete Halogensilberschichten einwirken läßt. — Beispiel: 1 Äquivalent *2,5-Dimethylpyrazin* wird mit 1 Äquivalent *Dimethylsulfat* vermischt, einige Zeit stehen gelassen, hierauf in W. (1 : 1000) aufgelöst, worauf mit dieser Lsg. belichtete Platten oder Filme zunächst in der Dunkelkammer 1—2 Minuten behandelt u. dann bei gelbem Licht entwickelt werden. (**Oe. P. 132 933** vom 2/5. 1931, ausg. 25/4. 1933.) GROTE.

Werner Robert Busch Larsen, Kopenhagen, *Herstellung von photographischen Platten, Films, Papieren o. dgl.* zum farbigen Aufnehmen oder Kopieren mit Farbrasterteilchen, die außer den Filterfarben gewisse, die Silberemulsion sensibilisierende Farbstoffe enthalten, dad. gek., daß in Verb. mit den genannten Teilchen eine Silberemulsionslage angebracht wird, u. daß die Filterfarben — vor oder nach ihrer Aufbringung auf den Träger — ganz oder teilweise mit dem für die betreffende Farbe geeigneten chem. Stoff entfärbt werden, um später — in einem nach der Exponierung liegenden Stadium durch chem. Einw. die erforderliche Farbstärke zu geben. — Bei sauren Teerfarbstoffen wird die Entfärbung z. B. mit NH_3, NaOH o. dgl. vorgenommen. Die Hervorrufung der Farben erfolgt dann später durch verd. Säuren. — Es werden weitere Ausführungsformen des Verf. beschrieben. (**Dän. P. 43 894** vom 28/7. 1928, ausg. 23/3. 1931.) DREWS.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Alexander Murray**, Rochester, New York, *Kollodiumemulsion für photographische Platten*, bestehend aus einer A.-Ä.-Lsg. von Kollodium, enthaltend eine J-Verb. u. 0,2% Aceton auf $1^1/_2$—2% Cellulosenitrat. Die Zusammensetzung ist z. B. folgende: 450 ccm A., 550 ccm Ä., 10,6 g Pyroxylin, 4 g NH_4J, 7 g CdJ_2, 1,3 g $CaCl_2$, 2 g Aceton. (**A. P. 1 908 529** vom 18/3. 1930, ausg. 9/5. 1933.) GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Erhöhung der Haltbarkeit photographischer Emulsionen.* Zu den opt. oder hypersensibilisierten Halogensilberemulsionen werden vor dem Aufbringen auf den Träger solche organ. Verbb. zugesetzt, die Ag-Salze bilden, welche mindestens so unl. wie AgCl sind. Eine solche Verb. ist z. B. *Äthylthiotriazol* in alkoh. Lsg. (**E. P. 390 037** vom 14/7. 1932, ausg. 20/4. 1933. D. Prior. 24/7. 1931.) GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Lichthofschutzschichten für photographisches Material*, bestehend aus Farbstoffen oder enthaltend Farbstoffe, die erhältlich sind durch Umsetzung von 1 Mol Furfurol mit 2 Mol 1-Oxy-4-aminobenzol oder seinen Derivv. — Das Ausgangsmaterial wird beispielsweise hergestellt, indem 96 Teile Furfurol in 1000 Teilen W. gel. u. mit einer wss. Lsg. von 137 Teilen 1-Oxy-4-aminobenzolchlorhydrat versetzt werden. Nach Zugeben einer Lsg. von 136 Teilen krystall. Natriumacetat in 400 Teilen W. scheidet sich nach kurzer Zeit das Kondensationsprod. ab. (**D. R. P. 576 819** Kl. 57b vom 17/8. 1929, ausg. 17/5. 1933.) GROTE.

Kodak Ltd., London, übert. von: **Merrill Wilmer Seymour**, New York, *Herstellen von Filterschichten.* Als Lichthofschutz oder Filterschicht wird auf die Emulsion oder auf die Rückseite des Films oder der Platte die kolloidale Lsg. eines Indophenolfarbstoffes, z. B. *p-Aminodiäthylanilinhydrochlorid*, aufgebracht. (**E. P. 390 093** vom 21/10. 1932, ausg. 20/4. 1933. A. Prior. 29/10. 1931.) GROTE.

Du Pont Film Manufacturing Corp., New York, übert. von: **Virgil B. Sease**, New Jersey, *Photographischer Positivfilm.* Der Film trägt mehrere lichtempfindliche Schichten u. dazwischen eine lichtundurchlässige Schicht, die eine kleine Menge nicht empfindlichen, d. h. feinkörnigen Halogensilbers suspendiert enthält, das sich in den photograph. Bädern leicht entfernen läßt. Die lichtempfindlichen Schichten sind entweder auf einer Seite des Trägers übereinander oder auf beiden Seiten des Trägers angeordnet. (**A. P. 1 905 188** vom 2/8. 1930, ausg. 25/4. 1933.) GROTE.

Keller-Dorian Colorfilm Corp., New York, *Herstellen stereoskopischer Filme mittels Linsenrasterfilme.* Die auf einem gewöhnlichen glatten Film aufgenommenen beiden stereoskop. Teilbilder werden derart auf einen Linsenrasterfilm durch Projektion kopiert, daß bei der Projektion des linken bzw. rechten Teilbildes die rechte bzw. linke Hälfte der im Projektionsobjekt befindlichen geteilten Blende abgedeckt ist. Wird von einem Positiv kopiert, so muß der Linsenrasterfilm durch Umkehrung entwickelt werden. Bei der Projektion des Linsenrasterfilms kann man das Anaglyphenverf. benutzen. (**D. R. P. 572 953** Kl. 57 a vom 20/1. 1929, ausg. 25/3. 1933. F. Prior. 23/1. 1928.) GROTE.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Holland, *Diazotypiepapier.* Der lichtempfindliche Stoff besteht aus einer oder mehreren Diazoverbb., von denen mindestens eine in Ggw. von W. primär ein solches in dem Benzolkern substituiertes Phenol bildet, daß dieses Phenol von einer der Diazoverbb. in Form einer farbigen Verb. oxydiert wird. Ein solches Papier, das keine Azokomponente enthält, hat einen Feuchtigkeitsgeh. von weniger als 1% u. wird dazu vorher in einem evakuierten, mit Trockenmitteln versehenen Raum getrocknet. (**E. P. 391 052** vom 3/11. 1932, ausg. 11/5. 1933. Holl. Prior. 10/11. 1931.) GROTE.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Donald Mc Master**, Rochester, New York, *Antistatischer und lichthoffreier Kinofilm.* Der Cellulosenitratfilm hat auf einer Seite eine panchromat. Emulsion, auf der anderen Seite eine inaktin. Farbstoffschicht u. darüber eine sehr dünne Cellulosenitratschicht, die gleichzeitig den Film antistat. macht u. als Schutz für die Farbstoffschicht dient. (**A. P. 1 908 527** vom 7/7. 1931, ausg. 9/5. 1933.) GROTE.

Universal Pictures Corp., Amerika, *Umkehren von Kinonegativen.* Die verschiedenen Behandlungsstufen, nämlich das Entwickeln, Bleichen, zweite Belichten u. zweite Entwickeln, finden in ununterbrochenem Arbeitsgang statt. Hierzu wird das Filmband durch hintereinander angeordnete Behälter mit den verschiedenen chem. Behandlungslsgg. auf Rollen hindurchgeführt. Die Einrichtung wird beschrieben. (**F. P. 744 009** vom 27/8. 1932, ausg. 11/4. 1933. A. Prior. 16/10. 1931.) GROTE.

A.-G. für Filmfabrikation, Berlin, *Herstellung ein- oder mehrfarbiger Lichttonfilme*, dad. gek., daß man nach der gemeinsamen Entw. der Ton- u. Bildaufzeichnungen eine von beiden mit Hilfe eines Lackes abdeckt u. die andere danach verstärkt. (**D. R. P. 577 614** Kl. 57b vom 14/5. 1930, ausg. 2/6. 1933.) GROTE.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 7. Juli 1933.