

# Chemisches Zentralblatt.

1933 Band II.

Nr. 24.

13. Dezember.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Mizuho Sato, *Zur Versinnlichung der Brownschen Bewegung*. (Vgl. C. 1933. II. 1633.) Es wird ein App. beschrieben, in dem durch geeignete Anordnung einiger Elemente Schrotkugeln die BROWNSCHE Bewegung nachbilden. Es wird durch theoret. Berechnung gezeigt, daß die Translation u. Rotation der Schrotkörner den bei der BROWNSCHEN Bewegung vorliegenden Verhältnissen entspricht. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. 22. 599—613. Aug. 1933. Mito, Kôtôgakkô, Physik. Inst. [Orig.: deutsch].) R. K. MÜLLER.

A. von Grosse, *Bemerkungen zu der Veröffentlichung von G. P. Baxter und C. M. Alter: Das Atomgewicht von Blei aus Katanga-echblende*. (Vgl. C. 1933. II. 1961.) Die Autoren hatten festgestellt, daß das Atomgewicht des aus den veränderten gelben Teilen des Minerals hergestellten Pb etwas kleiner ist als des Pb der Ursprungs-echblende u. sehen darin einen Widerspruch zur Theorie. Vf. sieht in dieser Tatsache gerade eine Bestätigung der Theorie. Es wird im allgemeinen angenommen, daß das Pb aus der Pechblende weit schwerer herausgel. wird als U, da es 1. in viel geringerer Menge vorhanden ist u. 2. unl. Uranate bildet; auch ist Pb weniger l. in saurem u. alkal. H<sub>2</sub>O als U, das ll. komplexe Uranyl-salze bildet. Es folgt daraus, daß das ausgelaugte U zum großen Teil frei ist von U-Pb u., da es von jüngerem Alter ist, wird es gemäß der Aktinium-Urantheorie U-Pb erzeugen, das weniger AcD enthält. Das U-Pb muß daher ein geringeres Atomgewicht besitzen. Diese Betrachtungen haben nur Gültigkeit bei Abwesenheit von gewöhnlichem Pb. Dies ist nach den Unterss. von ASTON beim Katanga-Pb der Fall. Vf. zieht die Schlußfolgerung, daß die Ac-U-Theorie neue Möglichkeiten zur Best. des geolog. Alters bietet u. die Änderungen der U-Mineralien erklärt. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3893. Sept. 1933.) HOPPE.

E. S. Gilfillan und M. Polanyi, *Mikropyknometer zur Bestimmung von Verschiebungen im Isotopenverhältnis des Wassers*. Vff. beschreiben die Konstruktion u. Verwendung eines Mikropyknometers für W., das gestattet, 10<sup>-5</sup> bis 10<sup>-2</sup> mg zu wägen. Das Prinzip der Messung beruht in der Variierung u. Ablesung des hydrostat. Druckes, der über dem W. herrscht, in dem das gefüllte Pyknometer schwebt. Änderung des Außendruckes bewirkt Änderung des Vol. u. damit des Auftriebes der Glaskugel, an der das Pyknometer hängt. (Z. physik. Chem. Abt. A. 166. 254—56. Sept. 1933.) GAEBDE.

Thadée Peczalski, *Ursache und Wirkung der Auflösung von Salz im Metall*. Beim Erhitzen eines Metalles in einem Salz beobachtet man im allgemeinen 2 Effekte: Dispersion des Metalles im Salz u. Zementation des Metalles durch das Salz. Zur Unters. dieser beiden Effekte erhitze Vf. ein Cu-Stäbchen in einem mit CaCl<sub>2</sub> gefüllten Porzellanrohr bei 700° 8 Stdn. lang. Das Salz wurde rot gefärbt, u. das Stäbchen verlor 0,03 seines Gewichtes. Eine Wrkg. des Salzes auf das Cu war nicht zu beobachten. Wurde derselbe Vers. mit einem Cu-Stäbchen gemacht, der mit einem Stahldraht umwickelt war, so ging nur Stahl, nicht Cu in Lsg.; das Cu-Stäbchen behielt sein Gewicht, wurde aber stark zementiert. Seine D. nahm von 8,90 auf 8,484 ab (19,4%). Dasselbe Verh. wurde beim Erhitzen von Cu in KCl, KF u. BaCl<sub>2</sub> beobachtet. Es wird hieraus geschlossen, daß, um eine Zementation des Metalles durch das Salz zu bewirken, die Auflösung des Metalles verhindert werden muß. Diese Ansicht wurde bestätigt durch Erhitzung (700°) von 2 Cu-Stäbchen im CaCl<sub>2</sub>-Bad bei Stromdurchgang: Nach 1-std. Stromdurchgang war das als Kathode verwendete Cu-Stäbchen stark zementiert, das anod. Cu nur schwach. Vf. schließt hieraus, daß einer der Hauptfaktoren für die Auflösung des Salzes im Metall das Eindringen der positiven Ionen des Salzes im Metall ist, dieses Eindringen hängt vom Potentialfall an der Grenzfläche ab. — DEBYE-Aufnahmen des zementierten Cu zeigten Rekrystallisation; ferner wurde eine neue Linie beobachtet. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 227—29. 17/7. 1933.) SKALIKS.

**N. P. Allen** und **T. Hewitt**, *Reaktionsgleichgewicht zwischen Dampf und geschmolzenem Kupfer*. Cu mit hoher elektr. Leitfähigkeit oberflächlich oxydiert, wird geschmolzen in einem App. der Gleichgewichtsbest. zwischen W.-Dampf u. geschmolzenem Cu gestattet. Unters. wurden durchgeführt im Temp.-Gebiet von 1090—1350° u. einem W.-Dampfdruck von 90—350 mm Hg. Die Gleichung für das Gleichgewicht zwischen dem H<sub>2</sub>-Geh. des geschmolzenen Cu u. der dampfhaltigen Atmosphäre wird aufgestellt. Das Verh. des Systems stimmt mit den allgemeinen Massenwirkungsgesetzen überein. — Die Porosität in Ggw. von Dampf geschm. Cu-Blöcke wird bestimmt durch den H<sub>2</sub>-Geh., weniger durch den O<sub>2</sub>-Geh. Beim Schmelzen sollte daher zweckmäßig mit den niedrigst-möglichen Temp. gearbeitet u. die Ggw. von H<sub>2</sub> oder Dampf vermieden werden. (J. Inst. Metals 51. 257—72. 273—75. Diskussion. 1933. Birmingham, Univ., u. Prescott, British Insulated Cables, Ltd.) H. J. v. SCHWARZE.

**A. Baroni**, *Über die Lithiumlegierungen. II. Röntgenographische Analyse des Systems Lithium-Cadmium*. (I. vgl. C. 1933. I. 1002.) Die therm. Analyse der Li-Cd-Legierungen ergibt eine Bestätigung der Angaben von GRUBE, VOSSKÜHLER u. VOGT (C. 1933. I. 559) über die Existenz der drei Verb. LiCd, LiCd<sub>3</sub> u. Li<sub>3</sub>Cd. Durch röntgenograph. Unters. wird festgestellt, daß LiCd monometr. Struktur vom CsCl-Typ besitzt; die Elementarzelle mit  $a = 3,32 \text{ \AA}$  enthält ein Mol., die Atomlagen sind: Cd (0, 0, 0), Li ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), die D. berechnet 5,336 (experimentell 5,123). Auch LiCd<sub>3</sub> ist wahrscheinlich rein monometr., die Elementarzelle mit  $a = 8,62 \text{ \AA}$  enthält 8 Moll., D. berechnet 7,136 (experimentell 6,925). Die Verb. Li<sub>3</sub>Cd läßt sich röntgenograph. nicht nachweisen. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 18. 41—44. 1933. Mailand, Univ., Inst. f. allg. u. physikal. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**Sten Stenbeck**, *Röntgenanalyse der Legierungen von Quecksilber mit Silber, Gold und Zinn*. Unters. nach der Pulvermethode (Fokussierungsprinzip) mit Cr K-Strahlung. — *Ag-Hg*. Die Angaben von MURPHY (C. 1932. I. 1819) u. PRESTON (C. 1932. I. 1819) werden bestätigt. Die von ihnen bei etwa 70 Gewichts-% Hg gefundene Phase ist sicher vom Typus des  $\gamma$ -Messing u. hat ein enges Homogenitätsgebiet um 74% Hg. Mit steigendem Hg-Geh. wachsen die Gitterdimensionen, das wurde auch an der bei 60% Hg auftretenden Phase hexagonaler dichtester Kugelpackung beobachtet. — *Au-Hg*. Im System treten mindestens 5 verschiedene intermediäre Phasen bei gewöhnlicher Temp. auf. Von diesen treten die 3 Hg-reichsten ( $\delta$ ,  $\epsilon$  u.  $\mu$ ) bei etwa 67, 72 bzw. 80% homogen auf. Die Pulverphotogramme dieser Phasen sind sehr linienreich: verwickelte Strukturen, deren quadrat. Formen nicht ermittelt werden konnten. Einzelkristalle ließen sich nicht isolieren. — Photogramme der  $\gamma$ -Phase allein konnten nicht erhalten werden, sie enthält wahrscheinlich etwa 50% Hg. Die  $\beta$ -Phase ist eine hexagonal-dichteste Kugelpackung. Sättigungsgrenzen bei 90° etwa 21,6 u. 27,7% Hg. — Das Homogenitätsgebiet der  $\alpha$ -Phase (kub.-flächenzentriertes Au) reicht bis etwa 16,7% Hg bei 90°. — *Sn-Hg*. Die Angaben von v. SIMSON (C. 1924. II. 580) werden der Hauptsache nach bestätigt. Nur eine intermediäre Phase einfach hexagonaler Struktur mit 8% Hg. Zwischen 6 u. 10% Hg tritt ihr Interferenzbild allein auf. Bei etwas höherem Hg-Geh. erscheint ein neues, bisher übersehenes Interferenzbild, das aber dem ersten ganz ähnlich ist. Es wird durch eine wenig „deformierte“ Struktur derselben Art gedeutet. Ob die beiden Gitter derselben Phase oder 2 verschiedenen Phasen angehören, kann noch nicht gesagt werden. (Z. anorg. allg. Chem. 214. 16 bis 26. 2/9. 1933. Stockholm, Inst. f. allg. u. anorgan. Chemie d. Univ.) SKAL.

**A. Mc Laren White**, *Das System Ferrosulfat-Mangansulfat-Wasser bei 0 und 25°*. Es wurde die Löslichkeit von MnSO<sub>4</sub> in wss. Lsgg. von FeSO<sub>4</sub> über das ganze Konz.-Gebiet bei 0 u. bei 25° untersucht. Bei 0° wurde als fl. Phase im Gleichgewicht mit der Lsg. nur eine Heptahydrat-feste Lsg. festgestellt. Nach den Vers. der Vf. geht die Löslichkeit bei 13,9% FeSO<sub>4</sub> u. 32,0% MnSO<sub>4</sub>. Bei 25° existieren zwei Reihen von festen Lsgg.: Hepta- u. Pentahydrat; die Grenzzuss. werden auch für diese festen Lsgg. angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3182—85. Aug. 1933. Chapel Hill, North Carolina Univ.) JUZA.

**I. Kritschewsky** und **E. Goldmann**, *Die Gleichgewichte in gesättigten Lösungen von H<sub>2</sub>O-KNO<sub>3</sub>-KCl-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25°*. Für eine zweckmäßige Reinigung des KNO<sub>3</sub> von KCl u. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, welche gewöhnlich als Verunreinigungen bei der Gewinnung von Salpeter aus Pottasche auftreten, ist die Kenntnis der Gleichgewichte in gesätt. Lsgg. des Vierkomponentensystems H<sub>2</sub>O-KNO<sub>3</sub>-KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei der Temp. der KNO<sub>3</sub>-Krystallisation Voraussetzung. Vf. berichten deshalb über Messungen über die gemeinsame Löslichkeit der 3 Salze in W. Die fl. Phase enthält auf 100 g W.: 23,84 g KNO<sub>3</sub>, 35,23 g KCl,

0,70 g  $K_2SO_4$ ; der damit im Gleichgewicht stehende Bodenkörper besteht aus  $KNO_3 + KCl$ ; 29,77 g  $KNO_3$ , 12,57 g  $KCl$ , 2,66 g  $K_2SO_4$ , Bodenkörper  $KNO_3 + H_2SO_4$ ; 12,48 g  $KNO_3$ , 35,82 g  $KCl$ , 1,45 g  $K_2SO_4$ , Bodenkörper  $KCl + K_2SO_4$ ; 21,63 g  $KNO_3$ , 31,22 g  $KCl$ , 1,38 g  $K_2SO_4$ , Bodenkörper  $KNO_3 + KCl + K_2SO_4$ . (Z. anorg. allg. Chem. 214. 307—08. 7/10. 1933. Moskau, Wissenschaftl. Forsch.-Inst. für Stickstoff, Salzabteil.)

E. HOFFMANN.

**L. Ssabinina**, *Elektrochemie ätherischer Lösungen*. XI. *Viscosität des Systems Schwefelsäure-Diäthyläther*. (X. vgl. ROSENTRER, C. 1933. II. 1312.) Die Viscosität des Systems wurde bei 0, 10, 20 u. 30° untersucht. Es zeigte sich, daß die Gemische der  $H_2SO_4$  mit Ä. bezüglich der Viscosität sich analog den Gemischen der Schwefelsäure mit W. verhalten. Die Viscositätsmaxima sind jedoch nicht so deutlich ausgeprägt, daß man auf bestimmte Verb. im System schließen kann. Aus der Kurve des Temp.-Koeff. in Abhängigkeit von der Zus. kann jedoch auf die Existenz einer Verb. der Zus.  $H_2SO_4 \cdot (C_2H_5)_2O$  geschlossen werden. Für die Existenz einer zweiten Verb. mit 2 Moll. Ä. ließen sich keine merklichen Anzeichen finden. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 3. (65.) 87—90. 1933. Tomsk, Sibir. Physik.-techn. Inst. Lab. f. physikal. Chemie.) KLEVER.

**W. F. Seyer** und **E. G. King**, *Systeme, bestehend aus Schwefeldioxyd und Wasserstoffderivaten des Benzols*. (Vgl. C. 1930. I. 2705.) Vff. untersuchen das Verh. von fl.  $SO_2$  gegenüber *Bzl.*, *Di.*, *Tetra.* u. *Hexahydrobenzol*. *Bzl.* ist mit fl.  $SO_2$  in allen Verhältnissen mischbar, eine Verb.-Bldg. kann auch bei längerem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° nicht festgestellt werden. Cyclohexan ist unter 14° mit  $SO_2$  nur teilweise mischbar. Es war nun das Verh. der beiden Verb. mit niedrigerem Sättigungsgrad von Interesse. Cyclohexan bildet bei Anwesenheit von  $O_2$  als Katalysator eine heteropolymere Verb. von der annähernden Formel  $(C_6H_{10}SO_2)_x$ . Für diese Verb. wird eine Kettenstruktur, in der die einzelnen Gruppen durch  $SO_2$ -Gruppen verbunden sind, angenommen. Die F.-Kurve von  $C_6H_{10}$  u.  $SO_2$  zeigt nur ein Eutektikum bei  $-110^\circ$  u. 89 Mol.-%  $C_6H_{10}$ . Cyclohexadien bildet auch bei Abwesenheit von  $O_2$  die Verb.  $(C_6H_8SO_2)_y$ . Die Einw. von  $SO_2$  auf die *Bzl.*-Deriv. scheint von ähnlicher Art zu sein wie die Einw. von  $O_3$ . Die Verss. deuten auf eine Ringstruktur des  $SO_2$ , ein Ergebnis, das, wie die Vff. zeigen, auch aus der Größe des Parachors zu erwarten ist. Eine direkte Beziehung zwischen den physikal. Konstanten der verschiedenen KW-Stoffe u. ihrem Verh. gegenüber  $SO_2$  besteht nicht. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3140—49. Aug. 1933. Vancouver, British Columbia Departm. of Chem., Univ.) JUZA.

**R. B. Purdum** und **R. N. Pease**, *Gleichgewicht in den Systemen Cyclohexan-Benzol-Wasserstoff*. Vff. untersuchten die Rk.  $C_6H_6(g) + 3 H_2 \rightleftharpoons C_6H_{12}(g)$  zwischen 250 u. 275°, indem sie  $C_6H_6-H_2-C_6H_{12}$ -Gemische bekannter Zus. langsam über einen Cu-Katalysator leiten u. sodann bestimmen, ob  $H_2$  verbraucht oder entwickelt worden ist. Aus den Verss. ist zu entnehmen, daß die von PARKS u. HUFFMANN mit dem NERNSTschen Wärmetheorem berechnete Gleichung für die freie Energie im letzten Glied in folgender Weise modifiziert werden muß:  $\Delta F^0 = -43\,800 + 18,2 T \ln T - 0,008 T^2 - 31,0 T$ . (J. Amer. chem. Soc. 55. 3109—11. Aug. 1933. Elkins, West Virginia, Departm. of Chem., Davis and Elkins College; Princeton, New Jersey, Univ.) JUZA.

**N. F. Moerman**, *Das Schmelzdiagramm des Systems Phenol-Benzoesäure*. F. der Benzoesäure 121,4°, des Phenols 40,2°, des Eutektikums 31,5° bei etwa 12,5 Mol.-% Benzoesäure. Die Verhältnisse werden thermodynam. streng entwickelt. Da log Molenzwärme pro Mol. Benzoesäure ergibt sich  $-5,57$  kcal; für 1 Mol. Phenol  $-2,93$  kcal (calorimetr. ergaben sich kleinere negative Werte). Die Mischungswärme der beiden Fl. ist Null, ihre Dipolmomente müssen ungefähr gleich sein (für Benzoesäure ca.  $1,7 \cdot 10^{-18}$ ). Die sonst nur für sehr verd. Lsgg. geltenden Gesetze gelten hier auch für hohe Konz. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52. ([4] 14.) 601—06. 15/7. 1933. Amsterdam, Univ., Lab. f. allgem. u. anorg. Chem.) W. A. ROTH.

**M. Prettre**, *Der Einfluß des aktiven Stickstoffes auf Oxydationsreaktionen*. (Vgl. C. 1929. II. 973.) Die bei 655° mit einer gewissen Induktionsperiode eintretende Explosion von trockenen CO-Luftgemischen erfolgt schon bei niedrigeren Temp. spontan, wenn statt n.  $N_2$  solcher verwendet wird, der unmittelbar zuvor durch kondensierten Funken aktiviert wurde. Je geringer die Zeit zwischen der Aktivierung u. der Erhitzung ist, desto niedriger liegt die Explosionstemp. Bei Ersatz des  $N_2$  durch n. oder elektr. behandeltes Ar wird stets Explosion bei 650° festgestellt. Akt. N bewirkt

die Herabsetzung der Explosionstemp. auch noch in nicht leuchtendem Zustand. Bei Einleiten von CO-O<sub>2</sub>-Gemisch in die leuchtende Zone wird schon ohne Erhitzen Explosion beobachtet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 197. 328—30. 24/7. 1933.) R. K.M.

**John A. Leermakers**, *Die thermische Zersetzung von Methylazid. Eine homogene unimolekulare Reaktion.* (Vgl. C. 1933. II. 1470.) Es wurde im Anschluß an die Unters. über die Zers. des Äthylazids die des Methylazids bei 200—240° u. Anfangsdrucken von 46,6 bis 0,078 cm Hg untersucht. Der Druck nach Beendigung der Rk. ist 1,66-mal so groß wie der Anfangsdruck, dieses Verhältnis ist von Temp. u. Anfangsdruck unabhängig. Die Rk.-Prod. wurden fraktioniert ausgefroren; es wurde nachgewiesen: (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> u. etwas NH<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Der Rk.-Verlauf dürfte sich mit dem für die Zers. des Äthylazids angenommenen decken, er wird durch die Gleichung  $k = 3,02 \cdot 10^{15} \cdot e^{43500/R/T}$  wiedergegeben. Bei Anfangsdrucken unter 10 cm fällt jedoch die Geschwindigkeitskonstante mit fallendem Anfangsdruck. Die beste Übereinstimmung von experimentellem Resultat u. Theorie erhält Vf., wenn sie der Berechnung einen Mol.-Durchmesser von  $5 \cdot 10^{-8}$  cm u. 13 klass. Oscillatoren zugrunde legen. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3098—3105. Aug. 1933. Cambridge, Massachusetts, Chem. Lab., Harvard Univ.)

JUZA.

**Lothar Birkenbach und Josef Goubeau**, *Über die Reaktion von Metallsalzen mit Jod und Brom in Gegenwart von Benzol.* (XXII. Mitt. zur Kenntnis der Pseudohalogene.) (XXI. vgl. C. 1932. II. 2639.) Durch Umsetzung von AgClO<sub>4</sub> mit J<sub>2</sub> in organ. Fl. läßt sich in glatter Rk. mit guter Ausbeute eine Substitution von H durch J erreichen (vgl. C. 1932. I. 977). Vff. untersuchen nun, inwieweit andere Metallsalze zu dieser Rk. befähigt sind. Als Rk.-Fl. dient Bzl. Folgende Anionen werden untersucht: ClO<sub>4</sub>', NO<sub>3</sub>', NO<sub>2</sub>', HPO<sub>3</sub>', CH<sub>3</sub>COO', Cl', SO<sub>4</sub>'', PO<sub>4</sub>''. Mit Ag-, Hg(II)-, Au(I)- u. in geringem Ausmaß auch mit Cu(I)- u. Cu(II)-Salzen läßt sich die Bldg. von Jodbenzol, Metalljodid u. Säure erreichen; bei Zn-, Cd-, Tl(I)- u. Pb-Salzen tritt diese Rk. nicht ein. Zusatz von AlCl<sub>3</sub> oder Ersatz von J<sub>2</sub> durch Br<sub>2</sub> vergrößert die Rk.-Geschwindigkeit bei der erstgenannten Gruppe von Salzen, erzwingt die Rk. aber bei der zweiten Gruppe von Salzen nicht. Vff. glauben, daß entscheidend für den Eintritt der Rk. Vorliegen unpolarer Bindung zwischen Metall u. Säurerest ist. Wie sich aus Leitfähigkeitsdaten u. RAMAN-Spektren ersehen läßt, zeigen die wirksamen Salze Abweichungen vom Verh. polarer Salze. — Die Rk. verläuft in 2 Stufen:

I. Me·an + Hlg<sub>2</sub> ⇌ MeHlg + Hlg·an II. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + Hlg·an = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Hlg + H·an.  
Die Bldg. des Mischhalogens (Vorgang I) führt zu einem Gleichgewicht, das meist stark nach links verschoben sein dürfte. Die Substitution des Bzl. (Vorgang II) ist durch AlCl<sub>3</sub> katalysierbar. Vff. sichern noch, daß nicht eine direkte Substitution des Bzl. durch J<sub>2</sub> oder Br<sub>2</sub> stattgefunden hat; Vers. durch Zusatz von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder CaO zu Bzl.-J<sub>2</sub>- bzw. Br<sub>2</sub>-Mischungen die Rk. durch Bindung der entstehenden Säure zu ermöglichen, haben ein negatives Ergebnis; weiter zeigt die große Verschiedenheit der gemessenen Rk.-Geschwindigkeiten an, daß die Rk. von der Aktivität des Mischhalogens abhängt; bei direkter Jodierung müßte die Rk.-Geschwindigkeit weitgehend von der Art des Anions unabhängig sein. — Meist entsteht bei der Rk. Jod- bzw. Brombenzol als Hauptprod. Vff. hatten daneben Substitution auch durch das Pseudohalogen erwartet. Nur bei der Umsetzung von AgNO<sub>3</sub> mit J<sub>2</sub> oder Br<sub>2</sub> bildet sich in geringer Menge Nitrobenzol, was aber auf die substituierende Wrkg. der entstehenden HNO<sub>3</sub> zurückzuführen sein dürfte, u. bei der Rk. mit Ag-Acetat u. Br<sub>2</sub> etwas Phenylacetat. — Besondere Unterschiede im Verh. der Salze ein- u. mehrbas. Säuren treten nicht auf. Vff. sind der Ansicht, daß sich die einbas. Säuren von den zwei- u. mehrbas. Säuren nur dadurch unterscheiden, daß im ersten Falle ein Atom, bei den letzteren zwei u. mehr Atome vorhanden sind, die von einem Elektronenseptett umgeben sind. Der Unterschied liegt also nur darin, daß bei den einwertigen Gruppen die Rk. nur einmal, bei den mehrwertigen Gruppen die Rk. mehrmals an der gleichen Gruppe vorgenommen werden kann. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1280—87. 13/9. 1933. Clausthal, Bergakademie, Chem. Inst.)

LORENZ.

**Lothar Birkenbach und Hans Kolb**, *Über Reaktionen und die Tautomerie von Cyanaten.* (XXIII. Mitt. zur Kenntnis der Pseudohalogene.) (XXII. vgl. vorst. Ref.) Aus AgNCO, J<sub>2</sub>, Cyclohexen u. CH<sub>3</sub>OH entsteht [2-Jodcyclohexyl]-carbaminsäuremethylester (I) (C. 1932. II. 162. 2639). Vff. versuchen nun, den Ester I durch Elektrolyse einer methylalkoh. KOCN-Lsg. bei Ggw. von Cyclohexen u. J<sub>2</sub> im Anodenraum zu erhalten. Dies gelingt nicht. Vielmehr bildet sich [2-Jodcyclohexyl]-allophansäuremethylester (II). Der Ester II läßt sich aber nicht aus AgNCO, J<sub>2</sub>, Cyclohexen u. CH<sub>3</sub>OH

erhalten. Wird das AgNCO aber durch KOCN ersetzt, dann bildet sich, wenn auch in geringer Menge, der Ester II. Damit taucht das Problem der Tautomerie der Cyanate auf. Vff. untersuchen daher die Rk. mit Blei- u. mit Quecksilbercyanat. Ersteres liefert stets nur den Ester I. Quecksilbercyanat läßt sich durch Umsetzen von Hg-Salzen mit KOCN oder AgNCO darstellen. Bei der Umsetzung mit KOCN entstehen Doppelsalze des Hg-Cyanats mit KCl, KNO<sub>3</sub> oder K-Acetat. In methylalkoh. Lsg. läßt sich aus HgCl<sub>2</sub> u. AgNCO Hg-Cyanat erhalten, aus dem sich das Hg-Cyanat-K-Acetat Doppelsalz herstellen läßt. Diese verschiedenen Doppelsalze u. das Hg-Cyanat werden nun auf J<sub>2</sub> bei Ggw. von Cyclohexen u. CH<sub>3</sub>OH einwirken gelassen. Die Rk. verläuft in allen Fällen rasch unter Entw. von Cyansäure u. Bldg. von 2-Jodmethylcyclohexanol als Nebenprod. Trotz der Ähnlichkeit des Rk.-Verlaufes sind die festen Rk.-Prodd. verschieden: Die aus AgNCO dargestellten Cyanate liefern in geringer Menge den Ester I, die aus KOCN dargestellten Cyanate liefern hauptsächlich den Ester II, daneben in geringer Menge (etwa 20 : 1) auch den Ester I. Es existieren also zwei beständige isomere Hg(II)-Cyanate, die durch die Synthese der Ester II u. I charakterisiert sind; den aus KOCN gewonnenen Prodd. kommt die Oxynitrilform N≡C—O— zu (O-Cyanate), den aus AgNCO gewonnenen die Ketoimidform —N=C=O (N-Cyanate). Das RAMAN-Spektrum der beiden Hg(II)-Cyanate ist verschieden, worüber ausführlich in einer späteren Mitt. berichtet werden soll.

Versuche. [2-Jodcyclohexyl]-allophansäuremethyl ester (Ester II), C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>J. — a) Durch Elektrolyse. Elektrolyt: gesätt. methylalkoh. KOCN-Lsg. 12 V. 1 Amp. —15°. Dauer 8,5 Stdn. Im Anodenraum 10 cem Cyclohexen, 15 g J<sub>2</sub>, 10 g KOCN. Diaphragma: Tonzelle. Ausbeute 30%. F. 160,5°. — b) Aus HgOCN-K-Acetat. 50 g dieses Salzes werden in 250 cem CH<sub>3</sub>OH u. 50 cem Cyclohexen bei —50° allmählich mit 75,5 g J<sub>2</sub> versetzt. Ausbeute 35%. F. 160°. — c) Aus [2-Jodcyclohexyl]-harnstoff mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr u. danach Chlorkohlensäuremethyl ester. F. 160,5°. Mischschmelzpunkt mit dem nach a oder b hergestellten Ester: keine Depression. — [2-Jodcyclohexyl]-allophansäureäthylester, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>J. Läßt sich aus [2-Jodcyclohexyl]-harnstoff mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr u. Chlorkohlensäureäthylester oder aus HgOCN-Doppelsalzen mit J<sub>2</sub>, Cyclohexen u. A. (langsamer u. schwerer als mit CH<sub>3</sub>OH) darstellen. F. 171°. — [2-Jodcyclohexyl]-carbaminsäuremethyl ester (Ester I) aus HgNCO. Aus 3 g HgNCO-K-Acetat mit 4 g J<sub>2</sub>, 5 cem Cyclohexen u. 20 cem CH<sub>3</sub>OH bei —15° werden 0,1 g des Esters I vom F. 134° erhalten. — Aus [2-Jodcyclohexyl]-allophansäuremethyl ester werden beim Kochen mit konz. HCl 2-Amino-[cyclohexano-4,5-oxazolin] (Pikrat F. 202,5°) u. [2-Oxycyclohexyl]-amin (F. 62—66°) erhalten. — [2-Oxycyclohexyl]-allophansäuremethyl ester, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, entsteht aus dem Ester II beim Kochen mit W. bis zur vollständigen Lsg. F. 173,5°. Jodhydrat: C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>J. F. 183,5° (unter Zers.). (Ber. dtsch. chem. Ges. 66. 1571—77. 11/10. 1933. Clausthal, Bergakademie, Chem. Inst.)

LORENZ.

D. M. Newitt und P. Szegö, Die langsame Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe bei hohen Drucken. (Vgl. C. 1933. II. 495.) Vff. konnten früher die nach der Hydroxyltheorie der Verbrennung zu erwartenden Hydroxyverb. bei aliph. KW-Stoffen nachweisen (vgl. C. 1933. I. 3732). Bei Bzl. erfolgt die Oxydation ebenfalls nach dem Schema der Hydroxyltheorie. Die Oxydation von Toluol in fl. oder gasförmiger Phase gibt bei gewöhnlichem Druck: Benzaldehyd, Benzoesäure u. Anthracinon; der Bzl.-Kern scheint dabei nicht hydrolysiert zu werden, die Bldg. von Benzylalkohol wird nicht beobachtet. Vff. untersuchen nun die Oxydation von Toluol durch Luft bei 210° u. 50 at. Die Rk. geht langsam vor sich; 60% des oxydierten Toluols werden als Hydroxyverb. aufgefunden: hauptsächlich Benzylalkohol neben wenig Benzaldehyd, 2,4-Dioxytoluol u. Benzoesäure. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. 645. 4/8. 1933. South Kensington, Imperial College of Science and Technology. High Pressure Gas Research Labor.)

LORENZ.

Robert N. Pease und John M. Morton, Kinetik der Dissoziation von typischen Kohlenwasserstoffdämpfen. Es wurde die Dissoziation von 9 KW-stoffdämpfen teils stat., teils mit der Strömungsmethode untersucht. Die Reihenfolge der Stabilität der untersuchten Verb. ist: o-Xylol, Toluol, Bzl., m-Xylol, Äthylbenzol, Cyclohexan, Penten-2, Äthylcyclohexan u. n-Heptan. In dieser Reihe steigt die Unbeständigkeit stark beim Übergang zum Äthylbenzol u. zum Cyclohexan. Als Maß für die Beständigkeit wurden die cem Gas gewählt, die pro Sek. u. 100 cem KW-stoffdampf bei 530 bzw. 630° entwickelt worden waren. Ausführlich wurde die Dissoziation von n-Heptan, Äthylbenzol, Penten-2 u. Cyclohexan bei Temp. zwischen 530 u. 580°

untersucht. Die Dissoziationsrkk. sind pseudounimolekulare, homogene Gasrkk. Bei der Zers. des Cyclohexans werden primär niedrigere Paraffine u. die entsprechenden Monoolefine gebildet. Ein Vergleich mit Literaturwerten zeigt, daß die Aktivierungsenergie für die Paraffin-KW-stoffe bei den höheren Homologen geringer ist. Da jedoch die zweite Konstante der Geschwindigkeitsgleichung mit steigender C-Zahl auch fällt, ergibt sich, daß die höheren Homologen bei niedrigen Temp. etwas rascher dissoziieren. Die Zers. des Äthylbz. führt über Styrol zu  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  u. zu mit steigenden Temp. steigenden Mengen ungesätt. Verb. Es besteht eine ausgesprochene Verwandtschaft dieser Zers.-Rk. mit der des  $C_2H_6$ ; es dürften die Seitenketten des Bzl.-Rings beinahe die gleichen Bigg. aufweisen wie der KW-stoff mit der gleichen C-Zahl. Bei der Zers. des Penten-2 erfolgt primär wahrscheinlich keine Polymerisations-, sondern eine Dissoziationsrk. Bei der Zers. des Cyclohexans tritt eine scheinbare Induktionsperiode auf; der Cyclohexanring ist wesentlich weniger stabil als der Bzl.-Ring; er wird wahrscheinlich unter Bldg. eines kleineren Cycloparaffinringes zerstört. Bzl. tritt bei der Rk. in größeren Mengen nicht auf. Die Cycloparaffine haben mit den entsprechenden Monoolefinen mehr gemeinsam als mit den Bzl.-Verb. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3190—3200. Aug. 1933. Princeton, New Jersey, Frick, Chem. Lab., Univ.)

**S. Kilpi**, *Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Propylalkohol. Zur Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der elektrostatischen Aktivität.* Die an A. (vgl. C. 1929. II. 2007) ausgeführten Unterss. werden auf den Propylalkohol ausgedehnt. Es wird die Geschwindigkeit der Einw. von HCl auf Propylalkohol in verschiedenen W.-Alkoholgemischen gemessen u. die der Hydrolyse von Propylchlorid, um die Wrkg. des Lösungsm. auf die Rk.-Geschwindigkeit festzustellen. Die Geschwindigkeitsmessungen sind tabellar. wiedergegeben. Die theoret. Berechnung der Geschwindigkeitskoeff. ist durchgeführt. Es verändert sich die Geschwindigkeit der Einw. von HCl auf Propylalkohol mit der HCl-Konz. entsprechend derselben Gleichung, wie nach der Theorie von DEBYE-HÜCKEL sich die Aktivität der HCl mit der Elektrolytkonz. verändert. Die nach der Theorie mit Hilfe der Geschwindigkeitsmessungen berechneten Werte der Ionendurchmesser sind von der zu erwartenden Größenordnung. Sie sind nicht konstant, sondern von der Zus. des Lösungsm. abhängig. Mit zunehmendem Alkoholgeh. der Mischung nimmt die Geschwindigkeit der Einw. von HCl auf Propylalkohol stark zu. Die nach dem Ausdruck von BORN berechnete elektrost. Aktivität der HCl nimmt dabei auch zu. Diese Zunahme ist von derselben Größenordnung wie die Zunahme der Rk.-Geschwindigkeit, wenn diese auf die stöchiometr. Propylalkoholkonz. bezogen wird. Ein Vergleich ergibt, daß die Geschwindigkeit der Einw. von HCl auf A. ca. 1,5-mal so groß ist wie die Geschwindigkeit der Einw. auf Propylalkohol. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Propylchlorid ist von der Elektrolytkonz. unabhängig, was mit der Komplexbildungstheorie von BRÖNSTED in Übereinstimmung ist, weil an der Rk. nur neutrale Moleküle teilnehmen. Wird die Hydrolysegeschwindigkeit auf die stöchiometr. W.-Konz. bezogen, ist sie in den mehr Alkohol enthaltenden W.-Alkoholgemischen ungefähr konstant, unabhängig von der Zus. des Gemisches. Da die elektrost. Aktivität eines neutralen Moleküls von der DE. unabhängig ist, stimmt auch in diesem Fall die Rk.-Geschwindigkeit mit der elektrost. Aktivität der reagierenden Verb. überein. Das Verhältnis der Hydrolysegeschwindigkeitskoeff. von Propyl- u. Äthylchlorid zueinander ist ungefähr 2,3—3. Der Temp.-Koeff. der Geschwindigkeit bei der Einw. von HCl auf Propylalkohol ist innerhalb der Fehlergrenze von der Zus. des W.-Alkoholgemisches unabhängig u. gleich dem Koeff. bei der Einw. von HCl auf A. Es wird ein den Unters.-Ergebnissen gerecht werdender Rk.-Mechanismus angegeben:  $H^+ + Cl^- + C_3H_7OH \rightleftharpoons C_3H_7OH_2^+ + Cl^- \rightleftharpoons C_3H_7OH_2Cl \rightleftharpoons C_3H_7Cl + H_2O$ . (Z. physik. Chem. Abt. A. 166. 285—304. Sept. 1933. Helsingfors, Finnland, Chem. Lab. d. Univ.)

**Nannie V. Thornton, Anton B. Burg und H. I. Schlesinger**, *Das Verhalten von Dichlordifluormethan und von Chlortrifluormethan bei der elektrischen Entladung.*  $CCl_2F_2$  greift bei gewöhnlicher Temp. nicht, bei erhöhter Temp. nur langsam unter Lsg. der C-Cl-Bindung, also unter Bldg. von Metallchloriden, Metalle an. Unter der Einw. einer elektr. Entladung wird es unter Bldg. flüchtige Verb. zers. Es werden gebildet: Cl,  $CClF_3$ , geringe Mengen  $CF_4$  u.  $C_2Cl_2F_4$  u. andere weniger flüchtige Substanzen, deren Zus. noch nicht feststeht. Wahrscheinlich wird bei der Rk. auch  $C_2F_4$  gebildet. —  $CClF_3$  zers. sich unter den gleichen Bedingungen unter Bldg. von  $CF_4$ ,  $Cl_2$  u.  $CCl_2F_2$ . Weniger leicht flüchtige Stoffe entstehen hier nur in geringen

Mengen. Es wurden ferner die Dampfdrucke von  $\text{CCl}_3\text{F}$  u.  $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$  exakt gemessen. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3177—82. Aug. 1933. Chicago, Illinois, Chem. Lab., Univ.) JUZA

H. Freundlich und G. Salomon, *Über die Kinetik der Umwandlung von Halogenalkylaminen in heterocyclische Verbindungen. V. Der Einfluß der Phenylgruppe auf Ringschluß und Sprengung.* (IV. vgl. C. 1926. II. 1362.) Es wurde der Ringschluß (I) des  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -chloräthylamins (PhCl) zu Styrolimin in homogener, alkal. Lsg., sowie die Gegenrk. (II) in HCl-Lsg. bei verschiedenen Temp. kinet. untersucht. I verläuft monomolekular ( $k_R = 0,018$ ;  $t = 0^\circ$ ). Die Temp.-Abhängigkeit, die der ARRHENIUSschen Formel gehorcht, ist groß, wie stets bei derartigen Ringschlüssen, u. wie meist bei den wirklich monomolekularen Rkk. (Temp.-Koeff. 3,7 für  $10^\circ$  [zwischen  $0$  u.  $11^\circ$ ]). A der ARRHENIUSschen Gleichung entspricht einer Aktivierungsenergie von 20 kcal. Der Ringschluß wird durch die Einführung der Phenylgruppe stark beschleunigt; das phenylsubstituierte Chloräthylamin reagiert ca. 1000-mal schneller als Chloräthylamin. Die Umwandlung des Styroliminchlorhydrats in PhCl verläuft bimolekular ( $k_K = 0,080$ ;  $t = 25^\circ$ ). Der Temp.-Koeff. ist 1,8 für  $10^\circ$  ( $25$  u.  $35^\circ$ ), entsprechend einer Aktivierungswärme von 10—11 Cal. — PhBr-Bromhydrat wandelt sich schon in neutraler Lsg. rasch um, in einigen Minuten ist bereits alles Br ionisiert, was dadurch verständlich wird, daß Br-Derivv. 70 mal schneller Halogen abspalten, als die Chlorderivv., woraus sich eine mittlere Lebensdauer von 4 Sek. für PhBr berechnet. Ferner sind phenylsubstituierte Halogenalkylamine merklich schwächere Basen als die Halogenalkylamine; für PhBr wurde  $6 \cdot 10^{-8}$  berechnet. PhBr nimmt insofern eine Ausnahmestellung ein, als es eine sehr kleine mittlere Lebensdauer bei einer kleinen Basenstärke hat. Beim PhCl ist letztere ebenso klein, die Lebensdauer aber erheblich größer.  $\delta$ -Brombutylamin hat auch eine sehr geringe Lebensdauer, aber eine viel größere Basenstärke. Die Unbeständigkeit des PhBr-Bromhydrats beruht darauf, daß es als Salz einer schwachen Base merklich hydrolysiert ist (etwa 0,8%), u. daß sich die hierdurch gebildete, freie Base rasch umwandelt. In Einklang mit der geringen Basenstärke ist auch das PhCl-Chlorhydrat nur wenig beständig, bei  $60^\circ$  ist die Lebensdauer von PhCl kleiner als 1 Sek., trotzdem ist bei dieser Temp. die Chlorhydratlsg. nach 1 Stde. erst halb zers. Die Unbeständigkeit von PhBr ist demnach noch sehr viel größer, als aus dem Zusammentreffen von kleiner Basenstärke u. geringer Lebensdauer folgt.  $\delta$ -Brombutylaminbromhydrat sollte infolge der viel größeren Basenstärke u. der dadurch weit geringeren Hydrolyse, trotz der kurzen Lebensdauer der Basen, in wss. Lsg. beständig sein. Die Rückbldg. von PhBr in HBr-Lsg. ist nur unvollkommen. Eindampfen von Styrolimin mit HBr gibt PhBr. PhJ läßt sich auf diesem Wege nicht darstellen. — Die Umlagerung von PhCl in neutraler Lsg. führt zu einem Gleichgewicht: Amin  $\rightleftharpoons$  Iminchlorhydrat. Es wird gezeigt, daß sich die Gleichgewichtskonstante

$$K_{\text{PhCl}} = (\beta\text{-Phenyl-}\beta\text{-chloräthylamin})/(\text{Styrolimin}) (\text{Cl}^- \text{Ion})$$

mit dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_K/k_R$  nicht verglichen läßt (vgl. Z. physik. Chem. 87 [1914]. 69).  $K_{\text{PhCl}} = 16,7$  ( $t = 0^\circ$ ). Da die Temp.-Abhängigkeit der Ringschlußrk. viel größer ist, als die der Kettenbldg., so nimmt  $K$  mit steigender Temp. ab. Bei  $24,6^\circ$  ist  $K_{\text{PhCl}} = 4$ . Unter Vernachlässigung der dem betrachteten Gleichgewicht vorgeschalteten Hydrolysegleichgewichte berechnet sich aus den Werten bei  $0^\circ$  u.  $24,6^\circ$  eine Rk.-Wärme von 9,3 Cal., die mit der Differenz der Aktivierungswärmen übereinstimmt. — Die Rückbldg. desamins aus dem Imin bei  $p_H$ -Werten nahe dem Neutralpunkt ist stark  $p_H$ -abhängig; sie vollzieht sich nur bei  $p_H < 4$ . — Die Haftfestigkeit des Halogens am C-Atom, die für die Rk.-Geschwindigkeit maßgebend ist, wird durch Eintritt einer Phenylgruppe an das gleiche C-Atom geschwächt, auch ist sekundäres Halogen meist reaktionsfähiger als primäres; ferner spielen ster. Einflüsse eine Rolle (Biegsamkeit der Kette etc.). Der starke Einfluß der Phenylgruppe beruht scheinbar auf der Erhöhung der Beweglichkeit des Halogenatoms, Einführung in das zum Cl nachbarständige C-Atom ist auf die Geschwindigkeit, mit der das Halogen austritt, von geringem Einfluß. — Aus den bis jetzt vorliegenden Verss. kann vielleicht geschlossen werden, daß es bei dem Einfluß der Phenylgruppe wirklich auf diese selbst ankommt, nicht aber darauf, daß das Cl-Atom beim PhCl sekundär gebunden ist, beim  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -chloräthylamin primär; da dann auch  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -chloräthylamin einen größeren  $k_R$ -Wert im Vergleich mit  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -chloräthylamin haben sollte, was jedoch nicht zutrifft. — Die Phenylgruppe verringert nicht nur die Festigkeit der C—Cl-, sondern auch der  $\text{C}_6\text{H}_5$ —CN-Bindung des Styrolimins ( $k_K$  der Kettenbldg. aus Dimethylenimin mit HBr bei  $25^\circ$  0,003; beim Styrolimin mit HCl 0,08).  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -chloräthylamin, aus dem Oxyamin (Darst. nach KINDLER, C. 1932. I. 669) mit konz.

wss. HCl im Bombenrohr bei 70—80° (6 Stdn.); durch Eintropfen der h. A.-Lsg. in k. Ä., F. 157—160°.  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -bromäthylamin (PhBr), analog vorigem mit wss. HBr. (Z. physik. Chem. Abt. A. 166. 161—78. Sept. 1933. Berlin-Dahlem, K.-W.-I. für physik. Chemie u. Elektrochemie.)

CORTE.

H. Freundlich und G. Salomon, *Über die Erhöhung der Lebensdauer des  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -chloräthylamins an Kohle.* Die Umwandlung von  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -chloräthylamin (PhCl) in Styroliminchlorhydrat wurde in alkal. Lsg. an der Grenzschicht Kohle-W. untersucht. Die Rk. wird derart gehemmt, daß die Lebensdauer der in alkal. Lsg. völlig unbeständigen Base an Kohle auf ein Vielfaches erhöht wird. Die Gegenrk. wird an Kohle katalyt. beschleunigt. Gemessen wurde die Adsorptionsisotherme von PhCl-Chlorhydrat bei 0° u. 25°. Das Salz wird an Blutkohle polar adsorbiert, das Kation stärker als das Anion. Gleiches Verh. zeigt  $\beta$ -Bromäthylamin (Bromamin)-bromhydrat. Auf Grund der vielfach vorhandenen Antibasie zwischen Adsorbierbarkeit u. Löslichkeit läßt sich folgern, daß PhCl stärker adsorbiert wird als das Styrolimin. Für die Umwandlungsgeschwindigkeit von an Kohle adsorbiertem PhCl ergibt sich, daß bei gleicher C-Menge die Konz. bei steigender Anfangskonz. rascher abnimmt, bis sie einen von der Anfangskonz. unabhängigen Wert erreicht hat, von wo an die Rk. monomolekular verläuft (Konstante der heterogenen Rk.). Bei nahezu gleicher Anfangskonz. nimmt die Rk.-Hemmung mit steigender C-Menge stark zu. Die Konstante der heterogenen Rk. ist bei 0,5 g C auf 100 cem Lsg. 10-mal kleiner als die der homogenen Rk., während sie bei 3 g C 50-mal kleiner ist. Die Temp.-Abhängigkeit der heterogenen Rk. wurde zwischen 0° u. 37° gemessen. Zwischen 25 u. 37° nimmt die Hemmung stark ab; die Konstante ist bei 25° etwa 70-mal kleiner als bei der homogenen Rk., bei 37° nur etwa 20-mal kleiner. Zwischen 0 u. 25° ändert sich die Hemmung nicht stark. Die Orientierung des bei kleinen adsorbierten Mengen in monomolekularer Schicht aufgenommenen PhCl bedingt, daß sich die reagierenden Gruppen, Halogen u. Amin, nur selten berühren. So reagieren wahrscheinlich nur die Moleküle, die durch die Wärmebewegung in das Innere der Fl. gelangen, daher der große Temp.-Koeff. der Hemmung. Bei größeren adsorbierten Mengen sind multimolekulare Adsorptionsschichten möglich, die wahrscheinlich zusammen mit der Inhomogenität der C-Oberfläche die Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit von der Anfangskonz. u. der Größe der C-Oberfläche verursachen. Die Bldg. von PhCl aus dem Styrolimin in HCl-haltiger Lsg. wird an der Kohle beschleunigt. In neutraler Lsg. ist das Gleichgewicht  $\text{PhCl} \rightleftharpoons \text{Styrolimin-Chlorhydrat}$  an der Kohle stark zugunsten des Phenylamins verschoben (es werden nur 10—30% PhCl umgewandelt, dagegen in homogener Lsg. etwa 85%). Bei der von FREUNDLICH u. JULIUSBURGER (C. 1930. II. 2101) untersuchten Rk.:  $\beta$ -Bromäthylamin  $\rightarrow$  Dimethylenimin-Bromhydrat, an Kohle, hat der Temp.-Koeff. das umgekehrte Vorzeichen, die Hemmung an Kohle wächst mit steigender Temp. Beim Bromamin geht die Rk. wirklich an der C-Oberfläche vor sich, nicht in der homogenen Lsg. Im Einklang damit ist die Konstante A der ARRENIUSSchen Gleichung bei der heterogenen Rk. merklich kleiner als bei der homogenen, u. zwar um einen Betrag, wie man ihn bei den A-Werten dieser Rk. u. anderer ähnlicher Ringschlüsse in organ. Lösungsm. findet. Der Ringschluß des Bromamins wird an Kohle viel weniger gehemmt, als der des PhCl. Bezüglich des zeitlichen Verlaufes der Umwandlung in ihrer Abhängigkeit von der Anfangskonz. u. der C-Menge bei konstanter Temp. ähneln sich beide Rk. Die Konstanten 1. Ordnung nehmen im Laufe der Zeit ab u. nähern sich schließlich einem konstanten Wert. Das kommt daher, daß auch dann, wenn sich die Rk. in der Adsorptionsschicht abspielen, die verschieden feste Bindung dieser Schichten u. die Inhomogenität der C-Oberfläche von Einfluß bleiben. (Z. physik. Chem. Abt. A. 166. 179—204. Sept. 1933. Berlin-Dahlem, K.-W.-I. für physik. Chemie u. Elektrochemie.)

CORTE.

K. Bodendorf, *Beitrag zur Kenntnis der Inhibitorwirkungen.* Nachdem kürzlich EISENBRAND (C. 1933. II. 1973) gezeigt hat, daß Phenoläther bei der Fluoreszenzauslöschung in gleicher Weise wirksam sind wie Phenole, stellt Vf. fest, daß dies auch für die Autoxydation von Benzaldehyd u. photochem. Rk. (Zers. von EDERScher Lsg.) gilt. Die Phenolacetate erweisen sich als wirkungslos, ebenfalls in Übereinstimmung mit Befunden jenes Autors. Da bei den Äthern von einem reversiblen Oxydations-Red.-Vorgang keine Rede sein könne, so sei damit die BAURsche Theorie widerlegt, der zufolge die Desaktivierung angeregter Moll. durch den Inhibitor auf jenem Vorgang beruhen sollte. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1608—11. 11/10. 1933. Berlin, Pharmaz. Inst. d. Univ.)

ZEISE.

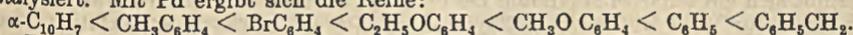
**E. Briner** und **H. Biedermann**, *Untersuchungen über die Rolle des Ozons als Oxydationskatalysator. VI. Einfluß von Verdünnung des Ozons, von Licht und von Autoxydationskatalysatoren.* (V. vgl. C. 1933. I. 3867.) Untersucht wird die Beeinflussung der Ozonisation von Benzaldehyd durch Verdünnung des  $O_3$  mit  $O_2$ ,  $N_2$  oder  $CO_2$ . Bei 0,1 Vol.-%  $O_3$  enthaltendem  $O_2$  ist die Oxydationsausbeute (vgl. früher) 765% (bei n. Druck), in 0,1 Vol.-%  $O_3$  enthaltendem  $N_2$  oder  $CO_2$  ist sie im Mittel 215. Bei Steigerung des  $O_3$ -Geh. im  $O_2$  auf 5% sinkt die Oxydationsausbeute auf 175% (bei vermindertem Druck). — Weiter wird der Einfluß von Licht auf die Ozonisation von Benzaldehyd untersucht. Sichtbares Licht u. ultraviolettes ändern die Oxydationsausbeute nicht. Das gleiche wird für die Ozonisation von  $Na_2SO_3$  beobachtet. Die Autoxydation von Benzaldehyd wie von  $Na_2SO_3$  wird durch ultraviolettes Licht stark beschleunigt. — Während die Autoxydation von  $Na_2SO_3$  durch Cu- u. Co-Salze beschleunigt, durch Mannit verzögert wird, setzen alle drei Substanzen die Oxydationsausbeute bei der Ozonisation von  $Na_2SO_3$  herab. (Helv. chim. Acta 16. 1119—24. 2/10. 1933. Genf, Univ., Labor. f. techn. u. theoret. Chemie.) LORENZ.

**E. Briner** und **H. Biedermann**, *Untersuchungen über die Rolle des Ozons als Oxydationskatalysator. VII. Ozonisation von Jodwasserstoff in Lösung.* (VI. vgl. vorst. Ref.) Bei der Ozonisation von HJ in Lsg. wird mehr als ein Atom O auf ein Mol.  $O_3$  verbraucht. Vff. untersuchen, ob dieser Effekt von einer katalyt. Wrkg. des  $O_3$  auf den begleitenden Sauerstoff herrührt. Die Oxydationsausbeuten müßten dann über 100% liegen. Dies ist nicht der Fall; die Oxydationsausbeuten liegen bei  $\sim 50\%$ . Durch Verdünnung des  $O_3$  mit  $O_2$  steigt die Oxydationsausbeute etwas an; dies deutet auf einen geringen katalyt. Effekt hin. Bei Verdünnung durch  $N_2$  wird die Ausbeute nicht geändert. — Die Autoxydation von HJ wächst mit zunehmender HJ-Konz. u. ist in  $CH_3COOH$ -Lsg. am größten. Mit steigender HJ-Konz. wächst bei der Ozonisation die Oxydationsausbeute, was durch die größere Autoxydation zu erklären ist. (Helv. chim. Acta 16. 1125—30. 2/10. 1933. Genf, Univ., Labor. f. techn. u. theoret. Chemie.) LORENZ.

**H. A. Bahr** und **V. Jessen**, *Die Kohlenoxydspaltung an Eisenoxyd und Eisen.* Im Anschluß an frühere Unterss. (C. 1930. II. 3502. I. 2862) wird die CO-Spaltung an reinem  $Fe_2O_3$  u. an einem aus diesem durch Red. mit  $H_2$  hergestellten Fe untersucht. Ergebnisse: Bei Temp. unter  $225^\circ$  ist wahrscheinlich aus Fe u. CO das Carbid  $Fe_2C$  mit 9,7% C herstellbar. Zwischen  $230$  u.  $400^\circ$  entsteht wahrscheinlich neben freiem C ein Gemisch von  $Fe_2C$  u.  $Fe_3C$ , oberhalb  $400^\circ$  nur  $Fe_2C$  mit 6,68% C. Aus Eisenoxyd hergestellte Prodd. enthalten stets Sauerstoff; die Methode des Nachweises von gebundenem C durch Hydrierung mit  $H_2$  ist hier nicht ganz sicher u. muß bei  $255$ — $260^\circ$  durchgeführt werden. Aus Fe hergestellte Prodd. enthalten bis etwa  $330^\circ$  keinen Sauerstoff; bei höheren Temp. wirkt die Spaltungskohlensäure oxydierend. Die Hydrierung des gebundenen C mit  $H_2$  kann bei  $280$ — $290^\circ$  erfolgen. — Die Carbidbildung beim Kohlen von Fe geht in relativ kurzer Zeit vor sich; bei länger dauernder Rk. wird im wesentlichen freier C abgeschieden. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1238—47. 13/9. 1933.) LORENZ.

**Homer Adkins**, *Quantitative Hydrierung bei 100—300 Atmosphären.* Ein App. der auch für kleine Mengen Substanz den Verlauf der Hydrierung bei hohen  $H_2$ -Drucken u. Temp. zu messen erlaubt, wäre sehr nützlich. Der C. 1932. II. 2487 beschriebene App. wird verbessert. Das Thermoelement wird in die Bombenwand verlegt, das Vol. verkleinert. Genaue Maße, Abb. u. Beschreibung im Original. Beheizung elektr. Lösungsm. bis  $200^\circ A.$ , darüber Butanol; 10—20 ccm Fl. werden benutzt. Die Bomben halten dicht u. erlauben schnelles u. sicheres Arbeiten. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4272—75. Okt. 1933. Madison, Wisc., Univ. of Wisc., Lab. of org. Chem.) W.A.ROTH.

**G. A. Rasuwajew** und **M. M. Koton**, *Katalytischer Zerfall metallorganischer Verbindungen.* (II. Mitt.) (I. vgl. C. 1933. II. 496.) Die Unters. des katalyt. Einflusses von Metallen auf den Zerfall von organ. Hg-Verbb. wird auf p-substituierte Derivv. des Diphenyl-Hg u. auf Di- $\alpha$ -naphthyl-Hg ausgedehnt. Der Zerfall wird durch Metalle katalysiert. Mit Pd ergibt sich die Reihe:



Dies Ergebnis stimmt nicht mit den Erfahrungen von KHARASCH u. FLENNER (C. 1932. II. 2575) überein. Beim Zerfall entstehen die entsprechenden Diphenyl-derivv., ausgenommen bei Di- $\alpha$ -naphthyl, wo Naphthalin auf Kosten eines zweiten  $\alpha$ -Naphthylradikals, das dehydriert wird, gebildet wird. Der Zerfall der Diphenyl-Hg-Verbb. in Lösungsmm. (A. oder Tetralin) erfolgt in der gleichen Reihe wie oben. Metalle katalysieren ebenfalls u. zwar in der Reihe:  $Pd > Ni > Au > Ag > Cu$  (bei A.) u.

Pd > Au > Ag > Ni > Cu (bei Tetralin). Es kann die Bldg. von Derivv. des Typus RR oder die Hydrierung des Radikals zu RH erfolgen. In A. tritt letztere Rk. nur bei Di- $\alpha$ -naphthyl-Hg ein, in den anderen Fällen werden Diphenylderivv. gebildet. In Tetralin wird umgekehrt bei Diphenyl-Hg die Bldg. der theoret. Menge Bzl. beobachtet. (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1210—13. 13/9. 1933. Akad. d. Wiss. der UdSSR. Chem. Inst.)

LORENZ.

**M. M. Koton**, *Katalytischer Zerfall metallorganischer Verbindungen*. III. Mitt. *Katalytischer Zerfall organischer Blei- und Zinnverbindungen*. (II. vgl. vorst. Ref.) Untersucht wird die Beeinflussung des Zerfalles von  $(C_6H_5)_4Pb$  u. von  $(C_6H_5)_4Sn$  durch Metalle. Zusatz von Metallen setzt die Zerfallstemp. stark herab. Bei  $(C_6H_5)_4Pb$  wirken die Metalle in der Reihenfolge: Pd > Au > Ag > Ni (ohne  $H_2$ -Druck) bzw. Pd > Ni > Ag > Au (unter  $H_2$ -Druck); bei  $(C_6H_5)_4Sn$  in der Reihe: Pd > Ag > Au > Ni (ohne  $H_2$ -Druck) bzw. Pd > Ni > Ag > Au > Cu (unter  $H_2$ -Druck). Der Zerfall erfolgt unter  $H_2$ -Druck unter Bldg. von Bzl. nach dem Schema I.:  $(C_6H_5)_4Pb + 2H_2 = 4 C_6H_6 + Pb$  oder unter Bldg. von Diphenyl nach dem Schema II.:  $(C_6H_5)_4Pb + 2H_2 = 2 C_6H_5C_6H_5 + Pb$ . Durch Ni wird hauptsächlich die Rk. I. katalysiert (vgl. dagegen ZARTMAN u. ADKINS C. 1932. II. 2817). Zusatz von Pd katalysiert hauptsächlich die Rk. II. Ohne  $H_2$ -Druck erfolgt der Zerfall nach dem Schema II. — In A. verläuft der Zerfall von  $(C_6H_5)_4Pb$  u.  $(C_6H_5)_4Sn$  nach dem Schema II. Die Metalle wirken in folgender Reihe: Pd > Au > Ag > Ni (bei  $(C_6H_5)_4Pb$ ) bzw. Pd > Ag > Ni > Au (bei  $(C_6H_5)_4Sn$ ). (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1213—15. 13/9. 1933. Akad. d. Wiss. d. UdSSR. Chem. Inst.)

LORENZ.

**W. P. Berdennikow**, *Messung der Oberflächenspannung von festen Körpern*. Es wird der Elementarprozeß der Zerreißen eines elast. Körpers untersucht u. die Anwendbarkeit der Theorie von GRIFFITH bzgl. der Vorbereitungsbedingungen für Oberflächenrisse in Glas geprüft sowie zur Messung der Oberflächenspannung fester Körper verwendet. Der benutzte App. wird beschrieben u. damit festgestellt, daß die Oberflächenspannung an der Grenzfläche fester Körper/Vakuum einen maximalen Wert hat. Die Benetzung durch Fl. vermindert diesen Wert um so mehr, je polarer die Fl. ist. (Physik. Z. Sowjetunion 4. 397—419. 1933. Leningrad, Inst. f. mechan. Bearbeitg. d. Bodenschätze.)

ZEISE.

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

**W. H. Mc Crea** und **R. A. Newing**, *Grenzbedingungen für die Wellengleichung*. (Proc. Roy. Soc., London Ser. A 141. 216—17. 3/7. 1933.)

SKALIKS.

**M. Knoll** und **G. Lubszynski**, *Elektronenmikroskopische Abbildung durch Sekundärelektronen*. Ein Netz wird mit einem elektroneninkl. System abgebildet, u. zwar entweder als Schattenbild durch die Primärelektronen oder als Selbstleuchter durch die Sekundäremission des Netzes. Vff. betonen besonders, daß mit ihrer Methode eine Reihe quantitativer Messungen über Sekundäremission von Metallen u. Isolatoren durchführbar sei. (Physik. Z. 34. 671—74. 1/9. 1933.)

BRÜCHE.

**Franz N. D. Kurie**, *Die Zusammenstöße von Neutronen mit Protonen*. (Vgl. C. 1933. II. 2099.) Das große Durchdringungsvermögen der Neutronen sowie das Versagen der Einw. auf Elektronen hat für das Neutron insgesamt 3 verschiedene Vorstellungen hervorgerufen: 1. eine unelast. Kugel, 2. ein Dipol, 3. ein in ein Elektron eingelagertes Proton. Es wird versucht, den experimentellen Nachweis für eine dieser Annahmen zu führen. Bei den Vers. war eine Po-Quelle von etwa 2 Millicuries durch Be umgeben, das sich in einem Messingzylinder befand. Der Zylinder war mit einer Paraffinschicht bedeckt. Diese Anordnung der Strahlenquelle wurde auf den Kolben einer großen automat. WILSON-Kammer montiert. Die aus der Paraffinschicht durch die Neutronen ausgel. Protonen werden photographiert. Der Winkel zwischen der Protonenbahn u. der Richtung der auftreffenden Neutronen wird ausgemessen. Wird die Anzahl der Protonenbahnen in Abhängigkeit vom Emissionswinkel aufgetragen, so ergibt sich ein scharfes Maximum bei 0°. Das Verh. dieser Verteilung auf die Neutronenstruktur wird diskutiert. (Physic. Rev. [2] 44. 463—67. 15/9. 1933. Yale. Universität.)

G. SCHMIDT.

**R. Macaigne**, *Bestimmung der Absorption der  $\beta$ -Strahlen durch eine photographische Methode*. Vf. beschreibt eine neue Methode, bei der die  $\beta$ -Strahlenintensität durch eine photograph. Platte nachgewiesen wird. Ein Al-Keil wird direkt auf die lichtempfindliche Fläche einer photograph. Platte gebracht. Die mit einer Glimmerschicht bedeckte  $\beta$ -Strahlenquelle (Ra D + E) befindet sich in einer Entfernung von

7 cm von der Platte. Die Expositionsdauer beträgt 71 Stdn. Mittels eines Mikrophotometers wird die Durchsichtigkeit des Positivs untersucht, was unmittelbar eine Absorptionskurve der  $\beta$ -Strahlen von Ra D + E ergibt. Da es sich bei diesen Messungen um nur geringe Schwärzungen der photograph. Platte handelt, kann zur Intensitätsbest. das SCHWARZSCHILDsche Schwärzungsgesetz benutzt werden. Die nach dieser photograph. Methode erhaltene Absorptionskurve zeigt angenähert den gleichen Verlauf wie die nach der Ionisationsmethode erhaltenen Kurven. Durch lineare Extrapolation der Absorptionskurve nach dem Ursprung hin läßt sich der  $\gamma$ -Strahlung entsprechende Effekt in Abzug bringen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 1993—95. 26/6. 1933. Paris.) G. SCHMIDT.

J. Mc Dougall und H. R. Hulme, *Die photoelektrische Absorption von  $\gamma$ -Strahlen durch schwere Elemente*. Der photoelektr. Effekt der  $\gamma$ -Strahlen ist bis jetzt nur unter gewissen Annahmen behandelt worden. Vf. streben eine Berechnung des photoelektr. Effektes ohne jede unkontrollierbare Annahme an. Zu diesem Zwecke wird die ebene Welle, die die  $\gamma$ -Strahlen darstellt, in Kugelwellen aufgel. Diese Wellen regen Übergänge zu Endzuständen an, wo das Elektron frei ist u. der Zustand durch eine azimuthale Quantenzahl charakterisiert ist. Der Berechnung liegt eine Methode zugrunde, die für die Best. des inneren Austauscheffektes von Ra C benutzt wurde. Für  $h\nu = 11,3 \cdot 10^5$  eV u. für die Kernladungszahl 84 ergibt sich ein Absorptionskoeff. von  $4,0 \cdot 10^{-24}$  cm<sup>2</sup> für die K-Schale. Angenähert wert für Pb der Absorptionskoeff. von  $3,6 \cdot 10^{-24}$  cm<sup>2</sup> für die K-Schale berechnet. Der experimentelle Wert liegt bei  $4,9 \cdot 10^{-24}$  cm<sup>2</sup>. Unter der Annahme, daß  $\frac{1}{5}$  der Gesamtabsorption durch die K-Elektronen erfolgt, lassen sich die beiden letzten Werte in Übereinstimmung bringen. (Nature, London 132. 352—53. 2/9. 1933. Cambridge.) G. SCHMIDT.

K. Banerjee, *Bestimmung der Vorzeichen der Fourierkoeffizienten in der vollständigen Krystallstrukturanalyse*. Die von W. L. BRAGG u. seinen Schülern benutzte Methode der Vorzeichenbest. aus einem provisor., rohen Strukturmodell ist nur bei einfachen Krystallen anwendbar oder bei solchen, deren physikal. u. chem. Eigg. die Strukturbest. erleichtern. Mit Hilfe der Gleichungen von OTT (C. 1928. I. 550) leitet nun Vf. eine direkte Methode der Vorzeichenbest. ab, die um so besser verwendbar ist, je mehr Intensitätsmessungen vorliegen. Als Anwendungsbeispiel wird Anthracen behandelt, dessen Struktur von ROBERTSON (C. 1933. I. 2216) nach der „trial and error“-Methode bestimmt wurde. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A 141. 188—93. 3/7. 1933.) SKALIKS.

B. F. Ormont, *Zur Bestimmung der Gitterenergie der Oxyde*. Es wird auf Grund des Kreisprozesses von BORN u. unter Anwendung des Wertes für die Differenz der Bildungswärmen der Chloride u. Oxyde der Wert der Gitterenergie der Oxyde angegeben; der abgeleiteten Formel ist zu entnehmen, daß es möglich ist, die Gitterenergie des Oxyds mit einer gewissen Genauigkeit zu berechnen, wenn die Gitterenergie des Chlorids bekannt ist. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 8. 300—301. 1932. Moskau, Phys.-chem. Inst. Karpow.) KHODSCHAIAN.

Maurice L. Hggins und Joseph E. Mayer, *Interatomare Abstände in Krystallen der Alkalihalide*. (Vgl. C. 1933. II. 176.) Die Konstanten des empir. Abstoßungspotentials zwischen 2 Ionen nach BORN u. MAYER (C. 1932. I. 2677), die man als Ionenradien bezeichnen kann, werden für die Alkali- u. Halogenionen aus den Gitterkonstanten der Alkalihalogenide berechnet. Aus 9 solcher Radien können umgekehrt die 20 Gitterkonstanten mit nahezu derselben Genauigkeit berechnet werden, wie sie die experimentellen Bestst. haben. (J. chem. Physics 1. 643—46. Sept. 1933. JOHNS HOPKINS Univ., Dept. of Chem.) SKALIKS.

W. H. Zachariasen, *Das Krystallgitter von Natriumbicarbonat, NaHCO<sub>3</sub>*. Die Struktur wurde aus einer größeren Zahl von LAUE- u. Schwenkaufnahmen bestimmt. NaHCO<sub>3</sub> ist monoklin-prismat. Der Elementarkörper enthält 4 Moll. u. hat die Abmessungen:  $a = 7,51 \pm 0,04$ ,  $b = 9,70 \pm 0,04$ ,  $c = 3,53 \pm 0,03$  Å.  $\beta = 93^\circ 19'$ . Berechnete D. 2,16; gemessen: 2,20—2,22. Raumgruppe  $P 2_1/n$ . — Es wurde angenommen, daß das Gitter CO<sub>3</sub>-Gruppen von derselben Gestalt u. Größe wie in anderen Carbonaten enthält. Nach den opt. Eigg. müssen diese CO<sub>3</sub>-Gruppen parallel (101) liegen. Hiervon ausgehend wurden alle Atomlagen (ausgenommen die von H) aus Intensitätsberechnungen bestimmt. Die Lage der H-Atome wurde mit Hilfe der interatomaren Abstände festgelegt. Sämtliche Atome sind in allgemeiner Lage; Parameterwerte siehe im Original. Jedes Na-Atom ist von 6 O-Atomen im Abstand von 2,47 Å umgeben. Jedes H

ist an 2 O-Atome gebunden, wodurch eine geradlinige Gruppe H—O—H entsteht. H—O = 1,275 Å. (J. chem. Physics 1. 634—39. Sept. 1933. Univ. of Chicago, Ryerson Physical Lab.) SKALIKS.

**W. H. Zachariasen**, *Berechnung der Brechungsindices von Natriumbicarbonat aus der Atomanordnung*. Die opt. Eigg. von NaHCO<sub>3</sub> wurden direkt aus dem Kristallgitter (vgl. vorst. Ref.) berechnet (Methode von BRAGG). Die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten ist in Anbetracht des Näherungscharakters der Methode sehr gut. (J. chem. Physics 1. 640—42. Sept. 1933.) SKALIKS.

**Lester W. Strock**, *Kristallographie und Röntgenuntersuchung von Carbonato-tetraminkobaltiperchlorat*,  $\left[Co\begin{matrix} CO_3 \\ (NH_3)_4 \end{matrix}\right]ClO_4$ . Die Darst. des Salzes wurde schon früher beschrieben (vgl. C. 1931. II. 2441). Messung der Krystalle am Zweikreisgoniometer ergab rhomb.-hemimorphe Symmetrie:  $C_{2v}$ . a : b : c = 2,2136 : 1 : 0,8548. Die purpuroten Krystalle zeigen starke positive Doppelbrechung u. starken Pleochroismus.  $\gamma = c$ ,  $\beta = a$ ,  $\alpha = b$ . D. 1,8474 bei 22°. — Röntgenograph. Unters.: LAUE-Aufnahmen bestätigten die rhomb. Symmetrie u. Drehaufnahmen ergaben eine unzenzentrierte Elementarzelle mit den Abmessungen  $a = 18,05$ ,  $b = 8,10$  u.  $c = 6,95$  Å. Sie enthält 4 Moll. Raumgruppe  $C_{2v}^7$ . — Am Schluß wird ein kurzer Vergleich mit dem Carbonatosulfat (vgl. C. 1933. II. 2792) angestellt. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 86. 270—79. Sept. 1933. Göttingen, Mineralog. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

**Lucy W. Pickett**, *Eine Röntgenstrahluntersuchung von p-Diphenylbenzol*. (Vgl. C. 1933. II. 507.) p-Diphenylbenzol (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>) kristallisiert in monokliner prismat. Form mit 2 Moll. in der Elementarzelle; diese hat die Dimensionen  $a = 8,08$  Å,  $b = 5,60$  Å,  $c = 13,59$  Å,  $\beta = 91^\circ 55'$ . Die Raumgruppe ist  $P 2_1/a$ . — Eine Strukturanalyse durch Probieren u. durch Fourieranalyse ergibt, daß das Mol. eine ebene Form besitzt, daß es aus regulären Hexagonen von C-Atomen besteht, deren Abstand 1,42 Å beträgt, während die Hexagone einen Abstand von 1,48 Å besitzen, u. daß die Lage des Mol. definiert werden kann durch 2 aufeinanderfolgende Rotationen von  $34^\circ$  u.  $15,3^\circ$  um die c- u. b-Achsen aus einer Anfangslage in der (100)-Ebene parallel zur c-Achse. Schließlich werden noch die wahrscheinlichen Orte für die 36 Atome der Elementarzelle angegeben. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A 142. 333—46. 2/10. 1933. DAVY-FARADAY-Laborat.) ZEISE.

**F. L. Verwiebe**, *Strahlung durch Kanalstrahlstoß*. Bis zu 40 kV beschleunigte Wasserstoffkanalstrahlen treffen auf eine Metallplatte. Die von der Platte ausgesandten Teilchen u. die von der Platte ausgehende Strahlung werden untersucht. Zur Best. der Lage u. Fläche der Strahlungsquelle wurden Lochkamerabilder aufgenommen auf SCHUMANN-Platten u. auf mit MoO<sub>3</sub> überzogenen Platten. Die Ggw. von atomarem H zeigte sich in einer Bläuung des MoO<sub>3</sub>. Mit Hilfe von magnet. Ablenkungsvers. wurde gefunden, daß von der reflektierenden Platte hauptsächlich neutrale Teilchen (u. Strahlung) ausgingen, daß die Anzahl der Protonen klein war, daß jedoch die Geschwindigkeit der gestreuten Protonen prakt. gleich der der einfallenden Protonen war. Die unabgelenkten Bilder konnten von neutralen Teilchen oder von elektromagnet. Strahlung herrühren. Um letztere festzustellen, wurde ein Beugungsgitter benutzt. In dem Gas wurde bei einem Druck von höchstens  $10^{-4}$  mm Hg eine Strahlung von 1216 Å durch die Kanalstrahlen erzeugt. Eine etwa durch den Kanalstrahlstoß angeregte charakterist. Strahlung der reflektierenden Platte wäre zu schwach, um gemessen werden zu können. (Physic. Rev. [2] 44. 15—19. 1/7. 1933. Chicago, Univ., Ryerson Physical Lab.) SCHNURMANN.

**Nils Ryde**, *Über den Starkeffekt im Kryptonspektrum*. Vf. macht Vers. mit Feldstärken bis 125 kV/cm u. beobachtet das Wellenlängengebiet 6500 bis 3900 Å. Die im elektr. Feld verschobenen Linien gehören zum Bogenspektrum. Bei den Funkenlinien ergab sich keine Wrkg. des Feldes. Im allgemeinen wurden die Termwerte durch das Feld vergrößert. Nur 6 der untersuchten d-Terme u. einer der untersuchten p-Terme wurden im Feld kleiner. Die Feldstärkeabhängigkeit der Termverschiebung ist bei der Mehrzahl der untersuchten d-, p- u. s-Terme quadrat. Auf den Spektrogrammen findet sich eine Anzahl Kombinationslinien. (Z. Physik 83. 354—70. 20/6. 1933. Lund, Fysiska Institutionen.) SCHNURMANN.

**Ebbe Rasmussen**, *Über das Funkenspektrum des Bariums*. Mit einer Hohlkatode aus Kohle in einer He-Entladung als Lichtquelle wurden Aufnahmen zum Zwecke der Analyse des Ba II-Spektrums gemacht. Eine neue Serie wurde gefunden mit wasser-

stoffähnlichem Charakter der Laufterme (Über-BERGMANN-Serie). Sie wurde zur genauen Best. der Grenze benutzt. Außerdem wurden 2 BERGMANN-Serien  $3D - mF$  u.  $4D - mF$  u. 2 neue Kombinationsserien  $3P - mS$  u.  $3P - mD$  zusammengestellt. Die  $F$ -Terme sind nicht wasserstoffähnlich. Ihr Verlauf ähnelt dem von PASCHEN gefundenen anomalen für die  ${}^3F$ -Termreihe in Al II. Die Aufspaltungen der  $F$ -Terme sind ebenfalls anomal.  $5F$  hat eine größere Aufspaltung als  $4F$  u. als  $4D$ . (Z. Physik 83. 404—11. 20/6. 1933. Berlin-Charlottenburg.) SCHNURMANN.

R. B. MOONEY und H. G. REID, *Die Absorptionsspektren von Cyan und Halogencyanen*. Gasförmige  $(CN)_2$  besitzt zwischen 2380 u. 1850 Å ein kompliziertes System von Absorptionsbanden. Die Intensität einer Reihe von Banden nimmt bei Temp.-Steigerung über 300° beträchtlich zu. Diese Banden können vorläufig unter der Annahme der Geradlinigkeit des  $(CN)_2$ -Mol. identifiziert werden. — Die Halogenocyane zeigen Bereiche kontinuierlicher Absorption, deren langwellige Grenzen angenähert folgende sind:  $CNCl$  2240 Å.,  $CNBr$  2540 Å.,  $CNJ$  3100 Å u. 2150 Å (vgl. BADGER u. WOO, C. 1931. II. 1252). Aus diesen Werten läßt sich schließen, daß die Photodissoziation von  $XCN$  zu einem nicht-angeregten X-Atom u. einem angeregten  $CN$ -Radikal führt u. zwar beträgt die Anregungsenergie 41,5 kcal/Mol., ausgenommen bei der kurzwelligen Absorptionsbande von  $CNJ$ , in der das  $CN$ -Radikal 73,4 kcal Anregungsenergie erhält. — Wenn dies der Mechanismus der Photodissoziation ist, dann müßte das angeregte  $CN$ -Radikal Fluoreszenz im Sichtbaren bewirken. Diese konnte nicht beobachtet werden, vermutlich infolge der ungenügenden Absorption bei den für die Fluoreszenz notwendigen niedrigen Drucken (vgl. auch BADGER u. WOO, l. c.). (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 52. 152—58. 1932.) LORENZ.

Albert R. MERZ, John O. HARDESTY und Sterling B. HENDRICKS, *Die optischen Eigenschaften des Doppelsalzes  $(NH_4)_2 \cdot SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$* . Es wurden die opt. Eigg. des Doppelsalzes  $(NH_4)_2 \cdot SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$  untersucht. Die mit Hilfe der Eintauchmethode erhaltenen Brechungsindizes sind  $n_D$ ;  $\alpha = 1,522$ ;  $\beta = 1,527$ ;  $\gamma = 1,529$ . Die Krystalle sind opt.-negativ. Die  $D$ . wurde zu 2,07 gemessen; eine größere Genauigkeit ließ sich wegen der Kleinheit der getrockneten Krystalle nicht erzielen. Der Wert der Mol.-Refr. von  $(NH_4)_2 \cdot SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$  ist innerhalb der Fehlergrenze gleich der Summe der Werte von  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  u.  $(NH_4)_2 \cdot SO_4$ . Dies trifft gleichfalls für die Molekularvolumina zu. Diese Tatsachen bestätigen, daß die Zus. der krystallwasserhaltigen Verb.  $(NH_4)_2 \cdot SO_4 \cdot Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$  ist. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3571—73. Sept. 1933. Washington.) HOPPE.

Uner LIDDEL und Oliver R. WULF, *Der Absorptionscharakter einiger Amine in der Nähe des Infraroten*. Vff. untersuchten die Absorptionserscheinungen an einer Reihe von prim. u. sek. aliph. u. arom. Aminen, die in  $CCl_4$  gel. waren, in der Umgebung von  $1,5 \mu$ . Die Absorption in diesem Gebiet wird der  $NH$ -Gruppe zugeschrieben. Je nachdem es sich um prim. oder sek., aliph. oder arom. Verb. handelt, sind die Absorptionskoeff. u. Absorptionsmaxima verschieden. Die vorgeschlagene Methode gestattet nicht nur den Nachweis von vorhandenen  $NH$ -Gruppen, sondern ermöglicht auch die quantitative Best. der Anzahl der in 1 cm einer Lsg. vorhandenen  $NH$ -Gruppen. Außerdem gibt sie Aufschlüsse, in welcher Weise die Gruppen im Mol. gebunden sind, was z. B. beim Studium der Alkaloid- u. Chlorophyllmoll. von Wert ist. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3574—83. Sept. 1933. Washington.) HOPPE.

Sueo SAKURAI, *Organisch-photochemische Untersuchungen. 4. Einfluß des Lösungsmittels und der Temperatur auf die Lichtabsorption bei einigen farbigen Sensibilisatoren*. (Vgl. C. 1932. II. 3675.) Der Farbton gewisser farbiger Sensibilisatoren wurde vom Lösungsm. u. Temp. beeinflusst; die Änderung des Lösungsm. u. des Farbtone der Sensibilisatoren hatte fast keine photochem. Wrkg. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 21. Nr. 440—47. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.], Tokyo 12. 43. Sept. 1933.) KHODSCHAIAK.

Sueo SAKURAI, *Organisch-photochemische Untersuchungen. 5. Photochemische Untersuchungen an den Tautomeren der Illuminol R-Reihe*. (4. vgl. vorst. Ref.) Es wurde vollkommene spektrochem. u. photochem. Identität der tautomeren farbigen Sensibilisatoren der genannten Gruppe festgestellt. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 21. Nr. 440—47. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.], Tokyo 12. 43. Sept. 1933.) KHODSCHAIAK.

R. W. GURNEY, *Innere photoelektrische Absorption in Halidkrystallen*. Das quantenmechan. Modell eines isolierenden Krystalls besteht aus erlaubten Elektronenniveaus, die nicht zu einem individuellen Atom gehören (nicht lokalisiert sind) u. die durch

breite Zonen verbotener Energien getrennt sind; die letzteren sind im Idealgitter leer. Im unvollkommenen Gitter treten aber zahlreiche submkr. Sprünge auf, u. an deren Oberflächen gibt es lokalisierte Niveaus mit Energien innerhalb der sonst leeren Zonen. Die Bldg. des latenten Bildes wird durch Elektronenübergänge nach diesen lokalisierten Energieniveaus gedeutet. (Proc. Roy. Soc., London. Serie A 141. 209—15. 3/7. 1933. Manchester, Univ.)

SKALIKS.

**W. Lehfeldt**, *Zur Kenntnis des lichtelektrischen Sekundärstromes*. VI. untersucht den lichtelektr. Sekundärstrom von ZnS- u. AgCl-Krystallen zwischen  $-180$  u.  $+200^{\circ}$  bei Belichtung mit einer Energie der Größenordnung  $10^{12}$   $h\nu$ /sec von der Wellenlänge  $405$  u.  $436$   $m\mu$ . Aus der Kurvenform der Zeitabhängigkeit (Anstieg u. Abklingen bei Belichtung u. Verdunkelung) des lichtelektr. Sekundärstromes, welche die Trennung vom Primärstrom ermöglichen, u. der Phosphoreszenz können folgende Schlüsse gezogen werden: In ZnS-Krystallen wird die Größe des lichtelektr. Sekundärstromes durch die Anzahl erregter Zentren bedingt; seine Größe zeigt die gleiche Temp.-Abhängigkeit wie die Anzahl erregter Phosphoreszenzzentren. AgCl-Krystalle geben bei tiefen Temp. ausgeprägte Sekundärstromerscheinungen, die sich durch zwei Zentrensorten sehr verschiedener Lebensdauer erklären lassen; die opt. Phosphoreszenz ist nur geringfügig. Temp.-Abhängigkeit, Beobachtung leuchtender Strombahnen u. Fehlen von Metallabscheidung selbst bei großen Strommengen sprechen für einen elektron. Charakter des lichtelektr. Sekundärstroms. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. 1933. 263—70. 15. Sept. Göttingen, I. Physik. Inst. d. Univ.) ETZRODT.

**A. Forestier**, *L'énergie rayonnante. Tableaux synoptiques de l'échelle des longueurs d'onde et des principales caractéristiques du rayonnement électro-magnétique avec un résumé des théories actuelles*. Paris: Le François 1933. (76 S.) Cart.: 20 fr.  
[russ.] **Alexander Konstantinowitsch Trapeznikow**, *Die Grundlagen der Röntgenographie*. Moskau-Leningrad: Gos. techn.theoret. isd. 1933. (188 S.) 5 Rbl.

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

**Georg Busch**, *Anomale Dispersion der Dielektrizitätskonstanten von Seignettesalz*. Ausführliche Mitt. über die C. 1933. II. 2794 ref. Verss. In einem Anhang werden einige Angaben über die Herst. von Seignettesalzkristallen gemacht. (Helv. physica Acta 6. 315—36. 1933. Zürich, Physikal. Inst. d. E. T. H.) JUZA.

**Jeffries Wyman jr.**, *Dielektrizitätskonstanten: Äthylalkohol-Diäthyläther- und Harnstoff-Wasserlösungen zwischen 0 und 50°*. Die DEE. von A.-Ä.-Mischungen (0 bis 100% A.) u. wss. Harnstofflsgg. (0 bis 42,5%) wurden in Abhängigkeit von der Temp. zwischen 0 u. 50° untersucht (DE. von Ä. bei 25° = 4,235) u. die Resultate mit Literaturangaben verglichen. Die Messungen wurden unter Anwendung einer Resonanzmethode mit Wellenlängen zwischen 3,6 u. 20 m ausgeführt. Einzelheiten siehe Original. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4116—21. Okt. 1933. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Zool. Lab.) THEILACKER.

**J. M. A. de Bruyne, Rose M. Davis und Paul M. Gross**, *Dipolmoment und Gruppenrotation*. I. *Die Momente der Chlor- und Nitrobenzylchloride und der Effekt der Gruppentrennung*. SMYTH u. WALLS (C. 1932. II. 2018) haben substituierte KW-Stoffe mit unverzweigter Kette u. zwei polaren Substituenten an deren Enden in Abhängigkeit von der Kettenlänge untersucht. Wenn man nicht von vornherein eine Zickzackstruktur für diese Verb. annimmt, ist die Zahl der durch die freie Drehbarkeit um die einzelnen Bindungsachsen möglichen Konfigurationen sehr groß, Schlüsse, die die Wechselwrkg. der polaren Gruppen in Zusammenhang mit ihrer Entfernung bringen, sind deshalb unter großem Vorbehalt zu ziehen. Verb., bei denen diese Unsicherheit nicht vorhanden ist, sind *substituierte Benzylhalogenide*, die in verschiedenen Lösungsm. bei 30° untersucht wurden.

	Bzl.	CCl <sub>4</sub>	Hexan
o-Chlorbenzylchlorid I . .	2,39	2,30	$2,25 \times 10^{-18}$ e. s. E.
m-Chlorbenzylchlorid II . .	2,05	2,05	2,09
p-Chlorbenzylchlorid III . .	1,71	1,72	1,69
o-Nitrobenzylchlorid IV . .	4,10	3,91	—
m-Nitrobenzylchlorid V . .	3,82	3,89	—

Das von BERGMANN u. ENGEL (C. 1932. I. 1093) für p-Chlorbenzylchlorid ge-

messene Moment (2,11) ist zu hoch. — Bei Vernachlässigung aller Induktionswrgkgg. berechnet sich mit  $\mu = 1,85$  für Benzylchlorid u.  $\mu = 1,56$  für Chlorbenzol der Winkel, den das Gruppenmoment der  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe mit der Benzolringachse bildet, zu  $59^\circ 5'$  bei III, analog zu  $60^\circ 19'$  bei p-Brombenzylchlorid ( $\mu = 1,70$ ) u.  $63^\circ 46'$  bei p-Nitrobenzylchlorid ( $\mu = 3,58$ ). Mit Hilfe dieser Winkel wurden die Dipolmomente der anderen Verbb. unter Annahme von unbehinderter freier Drehbarkeit berechnet. Mit  $59^\circ 42'$ : p-Xylylenchlorid 2,26 (gef. 2,23), II 2,10, I 2,70; mit  $63^\circ 46'$ : V 4,01, IV 4,75. Die Übereinstimmung zwischen berechneten u. gemessenen Werten ist mit Ausnahme der o-Verbb. gut, bei letzteren zeigen die erheblichen Differenzen zwischen den in verschiedenen Lösungsm. gemessenen Momenten an, daß die freie Drehbarkeit behindert ist u. das Lösungsm. einen gewissen Einfluß darauf hat. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3936—44. Okt. 1933. Durham, Duke Univ. u. RANDOLPH MACON WOMANS Coll.)

THEILACKER.

**P. Dunsheath**, *Ionisation in Kabeldielektriken*. Zusammenfassende Darst. von Arbeiten, einschließlich eigener des Vf., über das Gebiet der Ionisation in Dielektriken u. des elektr. Durchschlages vom Standpunkt der Hochspannungskabeltechnik aus. Ferner 20 Seiten Diskussion der mehrfach als Vortrag veröffentlichten Arbeit. (J. Instn. electr. Engr. 73. 321—68. Okt. 1933. Henleys Telegraph Works Co.) ETZRODT.

**R. H. Sloane** und **K. G. Emeleus**, *Über eine Wirkung positiver Raumladung bei Sondenmessungen an Gasentladungen*. Ausführliche Veröffentlichung der an anderer Stelle (C. 1933. II. 2795) bereits referierten Sondenmessungen am Niedervoltbogen in Ar. Unter Benutzung einer Formel von DRUYVESTYEN wird vom Vf. ferner aus den gemessenen Stromspannungscharakteristiken die Energieverteilung der Elektronen im Plasma berechnet u. mit der MAXWELL-Verteilung verglichen. Es wird eine Formel angegeben, welche die für diese Berechnung notwendige doppelte Differentiation erleichtert. (Physic. Rev. [2] 44. 333—37. 1/9. 1933. Belfast, Queens Univ., u. Michigan, Univ.)

KOLLATH.

**C. E. Hamann** und **E. A. Harty**, *Grundlegende Eigenschaften und Anwendungen des Kupferoxydulgleichrichters*. Im ersten Teil werden die Grundtatsachen über den Kupferoxydulgleichrichter zusammengestellt bzgl. Aufbau, Gleichstromcharakteristiken, Wechselstromcharakteristiken, Temp.-Abhängigkeit, Schaltungsmöglichkeiten, Leistungsfähigkeit, Wirkungsgrad, Lebensdauer; ferner wird eine kurze Übersicht über die Berechnung von Gleichrichterkreisen gegeben. Im zweiten Teil werden die Anwendungen des meist in der Form der „Einheitsbrücke“ (GRAETZ-Schaltung) benutzten Gleichrichters kurz beschrieben: Batterieladung; Speisung von Elektromagneten, Motoren, Kinolampen, Relais, Uhren; Telephonie, Telegraphie, Rundfunk, elektr. Meßinstrumente. (Gen. electr. Rev. 36. 342—48. Aug. 1933. General Electric Company.)

ETZRODT.

**R. Bechmann**, *Piezoelektrische Quarzoszillatoren mit beliebigem Temperaturkoeffizienten, insbesondere dem Wert Null*. Der Eigenschwingungsfaktor (Frequenz mal Dicke) u. der Temp.-Koeff. der Eigenschwingungen von Quarzplatten sind Funktionen des Winkels der Plattenormalen gegen die opt. Achse. Die Eigenschwingungen sind nach KOGA (vgl. C. 1932. II. 3365) in Abhängigkeit vom Winkel analyt. darstellbar; ihr Temp.-Koeff. läßt sich durch Einführung der Ausdehnungskoeff. u. der Temp.-Koeff. der Elastizitätskoeff. berechnen. Der Temp.-Koeff. durchläuft zwischen  $0$  u.  $180^\circ$  ein Maximum u. ein Minimum von je  $6 \cdot 10^{-5}$  u. verschwindet bei zwei Winkeln. Durch Messung der Temp.-Abhängigkeit der Eigenschwingungen können auf diese Weise die Temp.-Koeff. der Elastizitätsmoduln von Quarz ermittelt werden. Für die Hochfrequenztechnik ergibt sich die Möglichkeit, Oszillatoren mit beliebigem, auch mit verschwindendem Temp.-Koeff. herzustellen. (Naturwiss. 21. 752. 20/10. 1933. Berlin, Lab. d. Telefunken-Ges.)

ETZRODT.

**H. Bethe** und **H. Fröhlich**, *Magnetische Wechselwirkung der Metallelektronen. Zur Kritik der Theorie der Supraleitung von Frenkel*. (Vgl. C. 1933. II. 2503.) Die FRENKELSche Erklärung der Supraleitung durch die magnet. Kräfte zwischen den Elektronen beruht auf einem Trugschluß. Bei der genauen Analyse ergibt sich vielmehr, daß die magnet. Wechselwirkungskräfte keinerlei Einfluß auf die Leitfähigkeitstheorie haben u. nur makroskop. als Selbstinduktion zu berücksichtigen sind. (Z. Physik 85. 389—97. 14/9. 1933. München.)

SKALIKS.

**Ernst Glowatzki**, *Messungen von Hochfrequenzleitfähigkeiten ein-einwertiger Elektrolyte*. (Vgl. RIECKHOFF, C. 1929. II. 2022.) Vf. bestätigt durch vorliegende Messungen die von DEBYE u. FALKENHAGEN vorausgesagte Dispersion der Leit-

fähigkeit starker Elektrolyte an HCl u. NaCl. Die von ZAHN u. RIECKHOFF ausgearbeitete Methode zur Messung der Leitfähigkeitsänderung bei Hochfrequenz wird vor allem durch Wahl eines günstigen Kopplungsverf., sowie durch geeignete mechan. Anordnung der auswechselbaren Teile soweit verbessert, daß dieser Effekt auf 0,05% genau gemessen werden kann. Gearbeitet wird bei einer Frequenz von  $3 \cdot 10^8$  Hz. Als Kontrollvers. wird  $MgSO_4$  gegen KCl gemessen. Die Messungen von HCl u. NaCl gegen KCl ergeben, daß auch für 1—1-wertige Elektrolyte die theoret. Abhängigkeit des Dispersionseffektes von der Leitfähigkeit bzw. von der Konz. nicht genau durch das Experiment bestätigt wird. Diese Abweichungen werden den Änderungen der DE. der Elektrolytlsgg. mit der Konz. zugeschrieben. (Ann. Physik [5] 18. 217—32. 16/9. 1933. Kiel, Physikal. Inst. d. Univ.) GAEDE.

J. Goworecka und M. Hlasko, *Über die elektrolytische Leitfähigkeit der Hydroxyde der Alkalimetalle in Wasser und über die Beweglichkeit des Hydroxylions*. Bei der Best. der elektrolyt. Leitfähigkeit der Alkalihydroxyde in W. wirkt als störender Faktor  $CO_2$  der Atmosphäre durch die Rk.:  $CO_2 + 2HO^- = H_2O + CO_3^{2-}$ . Vff. beseitigen diesen Störungsfaktor durch Hinzugabe von  $Ba(OH)_2$  u. beweisen durch analoge Messungen mit W. der Leitfähigkeit  $10^{-7}$  die Brauchbarkeit dieser Methode. Für die Ergebnisse der Arbeit vgl. C. 1932. II. 2431. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A. 1933. 77—86. Jan.-März. Wilna, Lab. de Chimie Minérale de l'Univ.) GAEDE.

George Harold Jeffery und Arthur Israel Vogel, *Die elektrischen Leitfähigkeiten wässriger Lösungen von Natrium- und Kaliumhydroxyd bei 25° und die Gültigkeit der „Wasserkorrektion“*. Vff. bringen als Antwort auf die Kritiken über ihre Arbeit (vgl. C. 1933. II. 512) einen Vergleich ihrer Werte für die Leitfähigkeit von wss. Na- u. K-Hydroxydlsgg. mit den Werten von GOWORECKA u. HLASKO (C. 1932. II. 2431) u. beweisen die Gültigkeit ihrer W.-Korrektion. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 16. 64—65. Juli 1933. London, Woolwich Polytechnic, Southamton, Univ. College.) GAEDE.

Eugen Wertyporoch und I. Kowalski, *Die Leitfähigkeit von Eisenchlorid in nichtwässrigen Lösungen*. Vff. setzen die mit  $AlCl_3$  bzw.  $AlBr_3$  ausgeführten Unters. (vgl. C. 1933. I. 3065) fort u. bestimmen das Leitvermögen von Eisenchloridlsgg. in Äthylbromid, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Isoamyl-, Hexylchlorid, sowie in Acetyl-, Benzoylchlorid, Benzyl-, Benzal- u. Benzotrichlorid. In den Verdünnungen bis 0,003 Mol./l  $FeCl_3$  zeigen Äthylchlorid u. -bromid schwache, n-Propyl- u. Isopropylchlorid starke Zunahme der molaren Leitfähigkeit mit der Verdünnung,  $FeCl_3$  verhält sich zum Teil wie ein Normalelektrolyt. Erst in mittleren Konz. (bis 0,03 Mol./l) ist die molare Leitfähigkeit prakt. konstant, so daß die Existenz der beständigen Autokomplexe der Form  $[Fe(Halogenalkyl)_n][FeCl_3]$  anzunehmen ist. Bei 0° enthalten konz. Lsgg. folgende  $FeCl_3$ -Mengen: n-Hexylchlorid 0,10%, Äthylchlorid 0,27%, Amyl- u. Isoamylchlorid 0,30%, Isopropylchlorid 0,31%, Propylchlorid 0,43%, Äthylbromid 0,93%. Die spezif. u. molaren Leitfähigkeiten nehmen beim Stehen aller Lsgg. zu, weil durch HCl-Abspaltung ungesätt. Kohlenwasserstoffe entstehen, die in das Kation eingelagert werden. Die Isochloride reagieren dabei schneller als die n. Chloride. Zusatz von Bzl. oder Hexaäthylbzl. zu Äthylchlorid oder -bromid bewirkt Zunahme der Leitfähigkeit. Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Isoamyl- u. Hexylchlorid werden noch in Lsgg. von  $AlCl_3$  untersucht. Die molaren Leitfähigkeiten steigen mit der Konz., da die durch Abspaltung von HCl gebildeten ungesätt. Kohlenwasserstoffe sich in den Komplex einlagern. Benzoyl- u. Acetylchlorid zeigen ein sehr starkes Leitvermögen, woraus geschlossen wird, daß mit  $FeCl_3$  salzartige Komplexe entstehen, in denen die Carbonylverb. wie ungesätt. KW-stoffe in das Kation eingelagert sind. Bei einer molaren Konz. der Eisenchloridverb. von 0,01 Mol./l ergibt sich das Verhältnis der molaren Leitfähigkeiten für Isobutylchlorid : Butylchlorid : Amylchlorid : Isoamylchlorid : Äthylchlorid : Hexylchlorid : Äthylbromid : Propylchlorid : Isopropylchlorid : Benzoylchlorid : Acetylchlorid = 0,15 : 0,20 : 0,20 : 0,26 : 0,45 : 0,55 : 0,65 : 1,25 : 3,75 : 4,00 : 32,0. Benzyl-, Benzal- u. Benzotrichlorid lösen  $FeCl_3$  wenig; die Lsgg. haben eine kleine molare Leitfähigkeit von etwa 0,2. Wasserfreies  $BeCl_2$  u.  $ZrCl_4$  lösen sich in Äthylbromid u. leiten. Bei 0,080 Mol./l  $BeCl_2$   $\kappa = 2,05 \cdot 10^{-2}$ ; bei 0,178 Mol./l  $\kappa = 4,95 \cdot 10^{-4}$ . (Z. physik. Chem. Abt. A. 166. 205—18. Sept. 1933. Danzig, Organ.-Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) GAEDE.

Erik Larsson, *Die elektrolytische Dissoziation von Säuren in Salzlösungen*. VII. Die Dissoziationskonstanten und Aktivitätsfunktionen einiger Oxy- und Oxosäuren in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen. (VI. C. 1933. II. 994.) Vf. berichtet über die Messungen folgender Oxy- u. Oxosäuren; Dimethyl-, Diäthylglykolsäure,  $\alpha$ -Phenyl-

$\alpha$ -oxy- u.  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -oxypropionsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -oxybuttersäure, Oxytrimethyl-essigsäure,  $\gamma$ -Oxyisocaprionsäure,  $\varepsilon$ -Oxy- $\beta$ -methyl- $\varepsilon$ -isopropylcaprionsäure, Athoxy- u. Phenoxyessigsäure, Brenztraubensäure, Acetessigsäure u.  $\gamma$ -Acetylbuttersäure. Außerdem wird die  $\alpha$ -Phenylpropionsäure untersucht. Sämtliche Messungen in NaCl- u. KCl-Lsgg. sind tabellar. wiedergegeben, ebenso die für  $-\log \varphi$  u.  $-\log \psi$  berechneten Werte. Die  $-\log \varphi$ -Werte sind eingehend diskutiert. (Z. physik. Chem. Abt. A. 166. 241—53. Sept. 1933. Lund, Chem. Inst. d. Univ.) GAEDE.

**E. Lange**, *Über die Natur der Quecksilbertropfelektrode*. Es wird auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die sich durch die Annahme ergeben, daß an der Hg-Tropfelektrode elektrochem. u. Adsorptionsgleichgewicht bestehe, u. die Ansicht vertreten, daß sich die bekannten Erscheinungen an dieser Elektrode sowie diejenigen der Elektrocapillarität besser durch die Annahme erklären lassen, daß der heterogene Übergang der potentialbestimmenden Ionen ( $Hg_2^{++}$ ,  $\ominus$ ) mit einer zwar nicht großen, aber endlichen Hemmung vor sich gehe. Die Anwendung thermodynam. Gesetze in Form des GIBBSschen Adsorptionsgesetzes auf die Tropfelektrode u. die Elektrocapillarkurve wäre dann nur beschränkt möglich (vgl. C. 1933. I. 575). (Physik. Z. Sowjetunion 4. 262—65. 1933. Erlangen, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) ZEISE.

**Hikojo Endo und Shigenori Kanazawa**, *Über das Einzelpotential von Aluminium*. Die bisher erhaltenen Werte (in 1-n. Salzlsgg.) streuen stark u. sind erheblich zu niedrig. Vf. studieren den Einfluß von Verunreinigungen (Fe, Si) u. der zutretenden Gase. Ihre Al-Proben enthalten 0,29—0,43% Fe, 0,01—0,03% Si; sie arbeiten mit kleinen, sorgfältig gereinigten Metallflächen in n. KCl-Lsg., die ganz luftfrei erhalten wird, gegen eine Kalomelektrode (0,5600 V bei 18°). Die sich nach einigen Stunden (im  $H_2$ -Strom) einstellenden Endwerte sind für die drei Al-Proben verschieden; da der Fe-Geh. von großem Einfluß ist, werden Legierungen mit 20—0,3% Fe untersucht: Die ersten Fe-Zusätze erniedrigen das Potential stark; für Fe-freies Al wird  $-1,29$  V extrapoliert. Der Si-Geh. hat auf das Endpotential keinen merkbaren Einfluß. Hingegen stört jede Spur  $O_2$ , die im Elektrolyten gel. ist, da sich eine  $Al_2O_3$ -Haut bildet. In ( $H_2$ ), ( $CO_2$ ) u. ( $N_2$ ) erhält man die gleichen Zahlen. Der Abfall des Absolutwertes durch die Ggw. von ( $O_2$ ) kann durch Einleiten eines neutralen Gases langsam wieder aufgehoben werden.  $-1,29$  V ist der wahrscheinlichste Wert für  $Al | 1-n. KCl | HgCl | Hg$  bei 25°. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. 22. 537—52. Aug. 1933. Tokio. Univ.) W. A. ROTH.

**M. Andauer und E. Lange**, *Zur Konzentrationsabhängigkeit des Vollpotentials an den Systemen  $Ag|Ag^+_{aq}$  und  $Cu|Cu^{++}_{aq}$* . Unter dem Gesichtspunkt einer Vervollständigung der Daten über die Konz.-Abhängigkeit u. über Absolutwerte von Vollpotentialen wird das System  $Ag|Ag^+_{aq}$  von  $0,1-10^{-9}$  n.  $Ag^+$  untersucht. Die verwendete Meßeinrichtung ist genau beschrieben. Die Meßresultate sind in Tabellen angeführt. Es wird auf Grund der Beziehung  $\Delta \varphi = \Delta \psi + (i_{\chi} - i_{\gamma})$  (für die Bezeichnungen vgl. C. 1931. I. 32) aus der gefundenen Konz.-Abhängigkeit  $d \Delta \psi / d \log c \sim 0,070$  Volt geschlossen, daß das Oberflächenpotential  $i_{\gamma}$  der Lsg. sich pro Zehnerpotenz Konz.-Änderung von  $c_{Ag^+}$  um nicht mehr als 0,01 V ändert. Für das System  $Cu|Cu^+_{aq}$  werden entsprechende orientierende Verss. ausgeführt u.  $d \Delta \psi / d \log c_{Cu^{++}} = 0,020$  V gefunden, was bei der Umrechnung auf  $d \Delta \psi / d \log a_{Cu^{++}}$  prakt. den theoret. Wert 0,029 ergibt. (Z. physik. Chem. Abt. A. 166. 219—27. Sept. 1933. Erlangen, Phys.-Chem. Lab. d. Univ.) GAEDE.

**O. Essin**, *Bemerkung zur Theorie der Überspannung*. Vf. zeigt, daß bei Berücksichtigung der Geschwindigkeit der rückläufigen Rk. die Theorie von ERDEY-GRÜZ u. VOLMER die eigentümliche Wrkg. der H<sup>-</sup>Konz. auf die Überspannung über ein größeres Gebiet des Verss.-Materials erklären läßt als die Theorien von TAFEL oder HEYROVSKY. (Z. physik. Chem. Abt. A. 166. 270—72. Sept. 1933. Sverdlovsk, Elektrochem. Lab. des Ural. Physik.-Chem. Forschungsinst. „Uralphyschim.“ GAEDE.

**J. B. Conant und B. F. Chow**, *Die Messung von Oxydations-Reduktionspotentialen in Eisessiglösungen*. Es wurden die Oxydations-Reduktionspotentiale von Chinonen u. gewissen Farbstoffen in Eg. als Lösungsm. bestimmt. Die H-Ionenkonz. wurde bei allen Experimenten konstant gehalten mit Hilfe eines geeigneten Puffers, der meist aus einer organ. Base bestand, die teilweise mit  $H_2SO_4$  neutralisiert war. Die ( $p_H$ ) $HAc$ -Werte der Pufferlsgg. wurden mittels einer Chloranilelektrode bestimmt. Die Oxydations-Reduktionshalbzelle wurde gegen eine gesätt. wss. Kalomelektrode mit LiCl-Brücke gemessen. Die Best. der Oxydations-Reduktionspotentiale ( $E_h$ ) erfolgte nach der Mischungs- bzw. Titrationsmethode. Die mit einer Reihe von Pufferlsgg. bei

konstanter Ionenstärke erhaltenen Ergebnisse liegen auf einer Graden mit theoret. Neigung, wenn die Abscisse die  $p_H$ -Werte u. die Ordinate die  $E_h^0$ -Werte darstellt. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3745—51. Sept. 1933. Cambridge, Massachusetts.) HOPPE.

**J. B. Conant** und **B. F. Chow**, *Das Potential freier Radikale des Triphenylmethyltypus in Eisessigsäurelösungen*. Es wurden die Oxydations-Reduktionspotentiale der Radikale Triphenylmethyl, Phenylxanthyl u. Benzylxanthyl u. ihrer Salze in Eg.-Lsgg. bestimmt. Als Pufferlsgg. wurden die gleichen Lsgg. verwandt wie bei der Unters. der Chinone (vgl. vorst. Ref.). Die Potentialänderungen wie auch die Aciditätsänderungen der Pufferlsgg. stehen in Einklang mit der von den Vff. aufgestellten Theorie. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3752—58. Sept. 1933. Cambridge, Massachusetts.) HOPPE.

**S. Glasstone** und **A. Hickling**, *Studien zur elektrolytischen Oxydation*. III. *Die Bildung von Dithionat durch elektrolytische Oxydation von Kaliumsulfid*. (II. vgl. C. 1933. I. 1747.) Vff. untersuchen die elektrolyt. Oxydation des Sulfitions an einer Pt-Anode in gepufferten Lsgg. unter verschiedensten Bedingungen u. vergleichen ihre Ergebnisse mit Arbeiten von FRIESSNER (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 10 [1904]. 265; C. 1904. I. 1391) u. ESSIN (C. 1928. I. 2911). Hauptprodd. der Oxydation sind Sulfat u. Dithionat. Die Ausbeute an Dithionat wird durch vorhergehende anod. Polarisation vergrößert, durch kathod. Behandlung verringert, sie ist dagegen unabhängig von der Stromstärke, der Konz. der Sulfitlsg. u. von der Temp., wenn eine anod. polarisierte Elektrode benutzt wird. Sie wächst mit steigendem  $p_H$ , zeigt ein Maximum bei  $p_H = 8$  u. nimmt dann wieder ab. Hinzufügen von Stoffen, die den  $H_2O_2$ -Zerfall katalysieren, wie  $MnSO_4$ ,  $CoSO_4$ ,  $FeSO_4$  u. Ag-Pulver setzen die Ausbeute an Dithionat beträchtlich herab.  $Hg(CN)_2$  u. Bruzin steigern die Ausbeute, doch bewirkt Bruzin eine Verminderung der Sulfatmenge u. eine Herabsetzung der Totaloxydation. Durch Anwendung von platinieren Pt-, von Au-, Ni- u. C-Elektroden wird der Einfluß der Natur des Anodenmaterials untersucht u. die Reihe  $Ni > Pt, Au \gg$  platiniertes  $Pt > C$  für die Begünstigung der Dithionatausbeute festgestellt. Die Messungen des Anodenpotentials u. die übrigen Beobachtungen führen Vff. zu dem Schluß, daß das wirksame Agens bei der elektrolyt. Oxydation des Sulfitions  $H_2O_2$  ist u. daß es unmöglich ist, daß die Sulfit-Dithionatrk. ein rein elektr. Vorgang ist. (J. chem. Soc. London 1933. 829—36. Juli. Sheffield, Univ.) GAEDE.

**St. v. Náráy-Szabó** und **Zoltán Szabó**, *Untersuchungen zur Elektrochemie der komplexen Cuprohalogenanionen*. Vff. stellen die komplexen Cuprohalogenlsgg. elektrolyt. dar. Es wird in  $H_2$ -Atmosphäre gearbeitet. Die Vers. sind beschrieben. Es werden  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $HCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $KBr$  u.  $KJ$ -Lsgg. von den verschiedenen Konz. (1—6-mol.) zur anod. Auflösung des Cu benutzt. Dabei ist eine anod. Stromdichte von 3—6 Amp./dm<sup>2</sup> am günstigsten, nur für die  $HCl$ -Lsg. sind 8—10 Amp./dm<sup>2</sup> nötig. Die Konz. des komplexen Ions hat von 0,01—0,8 Mol./l gewechselt. Die Potentialmessungen an den Cu-Elektroden ergeben, daß sich das Anion  $CuCl_3^-$  bildet in Chloridlsgg., die über 0,04-mol. sind. Die Gleichgewichtskonstanten werden vorläufig berechnet. Es wird gezeigt, daß die Regel von LEWIS gilt, daß der Ionenaktivitätskoeff. von der Konz. des Anions unabhängig ist u. nur von der totalen ionalen Konz. abhängt. Es gilt die DEBYE-HÜCKELSCHE Beziehung  $-\log \gamma = c/\sqrt{I}$ , wobei  $c = 0,234$ . Der Ionenaktivitätskoeff. von  $CuCl_3^-$  wird aus dem Gang der Gleichgewichtskonstanten in Lsgg. verschiedener Chloridkonz. berechnet. Als endgültiger Wert der Gleichgewichtskonstanten ergibt sich dann  $K = 14,5 \cdot 10^{-7}$ . Es sind nur die Messungen in  $KCl$ -Lsgg. zahlenmäßig ausgewertet, da in den andern Fällen die Diffusionspotentiale unbekannt sind. (Z. physik. Chem. Abt. A. 166. 228—40. Sept. 1933. Secged [Ungarn]. Theoret.-Physikal. Inst. d. Univ.) GAEDE.

**G. Kravtsoff**, *Über die Elektrolyse der Kupfersalze organischer Säuren*. Untersucht werden Formiat, Acetat, Propionat, Mono- u. Trichloracetat, Lactat u. Benzolsulfonat bei verschiedenen Konz., Stromdichten u. bei verschiedener Acidität. Das Aussehen des niedergeschlagenen Cu wechselt mit den Vers.-Bedingungen von der reinen Cu-Farbe über Bronze nach Blauschwarz u. zeigt bisweilen Streifen, die vollkommen dem Stromlinienverlauf entsprechen. Es wird gefunden, daß in bestimmten Fällen Kupferoxyd u. auch Kohle beigemischt ist. Die Bldg. des Oxyds wird diskutiert. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 137—40. 10/7. 1933.) GAEDE.

**L. W. Mc Keehan**, *Magnetisches Quadrupolfeld und magnetische Energie in kubischen und hexagonalen Krystallen*. (Vgl. C. 1933. II. 2798.) Das magnet. Feld u. die magnet. potentielle Energie einer krystallinen Anordnung gleicher u. gleich-

gerichteter Elementarmagnete oder AMPÈREScher Kreisströme hängt von einer Reihe von Ausdrücken ab, deren erster als von einer Dipolanordnung bedingt angesehen werden kann. Der zweite kann dann formal-analog als Quadrupolausdruck bezeichnet werden. Er hängt seinerseits von einem Summenausdruck ab, der in vorliegender Arbeit für kub. u. hexagonale Krystalle berechnet wird. (Physic. Rev. [2] 44. 38—42. 1/7. 1933. Yale Univ., Sloane Physics Lab.)

SKALIKS.

L. Tonks und K. J. Sixtus, *Fortpflanzung großer Barkhausen-Sprünge*. IV. *Gebiete umgekehrter Magnetisierung*. (III. vgl. C. 1933. I. 2062.) Es wurden die Beziehungen zwischen gesätt. u. ungesätt. magnet. Phasen in einem gezogenen NiFe-Draht untersucht u. eine Theorie entwickelt. Sowohl die Minimumfeldstärke, die erforderlich ist, um die Fortpflanzung einer Sprungwelle zum Halten zu bringen, als auch der magnet. Fluß u. die magnet. Dipolverteilung wurden bestimmt. Über dem größeren Teil der Grenze ist die Differenz des Polfeldes u. des Hauptfeldes, also das demagnetisierende Feld gerade ausreichend, um den Überschuß des angewandten Feldes über das krit. Feld zu neutralisieren. Dies bestätigt, daß die Umkehr in dem Draht davon herührt, daß das Gesamtfeld das krit. Feld übertrifft. Eine einfache Dipolverteilung ist eine solche, bei der die Dipolstärke mit dem Abstand linear variiert. Das demagnetisierende Feld ist konstant u. stimmt gut überein mit den bekannten Überschuffeldern. Eine Verfeinerung ergibt sich aus der Erkenntnis, daß sich an der Wellenfront das Dipolfeld zum Hauptfeld addiert u. dort durch das Bremsfeld neutralisiert wird. Aus dem gegebenen Überschuffeld, der Länge der Bremspule u. der Totaländerung der Induktion ließ sich roh die Länge des Bremsgebietes u. die Größe des minimalen Bremsfeldes berechnen. Es wird die Pol- u. Feldstärkeverteilung unter der Bremspule betrachtet, besonders der Schärfezuwachs, wenn die Hauptfeldstärke dem inneren Feld des Drahtes nahekommt. Wenn zuerst das Hauptfeld u. dann das Bremsfeld entfernt wird, blieb die Grenze ohne größere Änderung lokalisiert. Die Theorie erklärt das Ausbleiben der Bremswrkg. auf die Welle, wenn die Magnetfelder von neuem angelegt werden. Es wurden symm. Gebiete umgekehrter Magnetisierung, sowohl „Spindeln“ wie „Ringe“, gefunden u. einige ihrer charakterist. Merkmale erklärt. (Physic. Rev. [2] 43. 931—40. 1/6. 1933. New York.)

HOPPE.

Toshihiko Okamura, *Die Wirkung eines magnetischen Feldes und der Temperatur auf die spezifischen Wärmen von Gasen*. Der Einfluß von magnet. Feldern auf die spezif. Wärme von Gasen muß nach LANGEVIN u. a. klein sein, selbst wenn ein Freiheitsgrad der Rotationsenergie unter dem Einfluß des Feldes degeneriert (kleine Abnahme von  $C_p$ ). Vf. arbeitet nach der Durchflußmethode von BLACKET, HENRY u. RIDEAL (C. 1930. I. 2061). Ein durch Wechselstrom geheiztes Metallrohr zeigt symm. zur Mitte keine Temp.-Differenz. Strömt Gas hindurch, so tritt eine leicht meßbare Temp.-Differenz auf, die von der Strömungsgeschwindigkeit u.  $C_p$  des Gases abhängt. Vf. benutzt ein Konstantrohr mit Cu-Drähten u. nimmt Luft als Vergleichsgas: die Strömungsgeschwindigkeit wird klein genommen. Bei ca. 20° ist ohne elektr. Feld, wenn  $C_p$  von Luft = 6,950 gesetzt wird,  $C_p$  von Wasserstoff 6,846, von Sauerstoff 6,998, von Stickstoff 6,950, von Kohlensäure 8,792. Bis zu 3000 Gauss wird  $C_p$  von allen Gasen um weniger als 1% (Versuchsfehlergrenze!) geändert. Also tritt keinerlei Degeneration eines Freiheitsgrades der Rotationsbewegung auf. Stickstoff u. Sauerstoff werden nach der gleichen Methode bis zu 180° untersucht, da HENRY (C. 1932. I. 2435) bis 370° ein starkes Anwachsen von  $C_p$  beobachtet hatte.  $C_p$  von O<sub>2</sub> wächst nach den Verss. des Vfs. von 5,01 bei 20° bis 5,30 bei 180°, bei N<sub>2</sub> ist der Anstieg geringer (4,97—5,06). Die Gleichung  $C_p = 2,5 R + R x^2 \cdot c^x / (c^x - 1)^2$ , nach BIRGE (1926), wo  $x = h \cdot c \cdot \omega_0 / k T$  ist, gibt die Zahlen wieder, wenn für  $\omega_0$  bei O<sub>2</sub> 1565, bei N<sub>2</sub> 2345 gesetzt wird. Dabei ist vorausgesetzt, daß der Rotations- u. der Vibrationsanteil von  $C_p$  den klass. Wert behält, u. nur der (von der Rotation als unabhängig angenommene) Anteil der Vibrationsenergie mit der Temp. wächst. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. 22. 519—36. Aug. 1933. Tokio, Univ.)

W. A. ROTH.

W. G. Marley, *Eine Methode zur Messung von spezifischen Wärmen von schlechten Wärmeleitern*. Gesucht wird eine bequeme Methode zur Best. der spezif. Wärme von porösen, Feuchtigkeit enthaltenden, schlechtleitenden Stoffen wie Baumaterialien unter n. Bedingungen, wo die Mischungsmethode oder adiabat. Messung nicht in Frage kommt. Hier kann die Abkühlungsmethode einspringen. Die zu untersuchende Substanz kommt in einen hohen WEINHOLD-Becher mit einem zentral eingeführten Hg-Thermometer. Das Vakuumgefäß steht in einem auf 0° gehaltenen Metallzylinder. Die Fehlerquellen werden diskutiert (radiale u. vertikale Temp.-Verteilung). Das

Vakuumgefäß wird gerade so weit gefüllt, wie außen das Eis-W.-Gemisch steht. Für die Änderungen der Zimmertemp. kann leicht korrigiert werden.  $\log \theta$ -Zeit gibt gerade Linien (NEWTON). Verss. mit dem leeren Gefäß u. mit W.-Füllung, mit trockenem u. feuchtem Sand u. Cu-Spänen ergeben gleiche NEWTONSche Abkühlungskonstanten (0,0672 pro Grad u. Minute). Untersucht werden: *Cu-Drehspähne*, *Bzl.*, *KCl*, *NaCl*, *Baumwolle*, *Holzkohle* u. *Korkfeilicht* bei ca. 18°. Genauigkeit ca. 0,5%. Die Methode ist bequem. (Proc. phys. Soc. 45. 591—601. 1/7. 1933.) W. A. ROTH.

**A. R. Olson** und **F. W. Brittan**, *Wärmecapazitäten von cis- und trans-Lichloräthylen*. Die spezif. Wärmen der beiden Dämpfe werden nach der Schallgeschwindigkeitsmethode gemessen. Dabei treten keine Schwierigkeiten bei Verwendung hoher Frequenzen auf. Die VAN DER WAALSschen Konstanten müssen geschätzt werden ( $a = 0,031$ ,  $b = 0,0045$ ). Die Frequenzen des benutzten Quarzkrystals sind bis auf 1<sup>o</sup>/<sub>100</sub> meßbar, ebenso die Wellenlängen. Gemessen wird zwischen 22 u. 240°.  $C_p$  ist nur auf 0,25 cal pro Grad sicher: für beide Gase im ganzen Temp.-Bereich  $12,14 \pm 0,26$  cal/Mol.;  $\gamma$  ist etwa 1,16. Aus der deutlichen Temp.-Konstanz von  $C_p$  wird geschlossen, daß beide Formen von Dichloräthylen drei Vibrationsfreiheitsgrade von so niedriger Frequenz haben, daß sie voll ansprechen, während die neun übrigen Freiheitsgrade so hohe Frequenzen besitzen, daß sie bis 250° nichts zu  $C_p$  beitragen. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4063—68. Okt. 1933. Berkeley, Calif., Univ., chem. Lab.) W. A. ROTH.

**Louis** und **Rollin**, *Spezifische Wärmen der Öle*. Das Mineralöl befindet sich in einem dünnwandigen Al-Zylinder, der in einem WEINHOLD-Becher steht; Heizung elektr., gute Rührung, gute therm. Isolation, Wasserwertbest. mit zwei verschiedenen Füllungen, aber gleich tief eintauchendem Heizdraht. Genauigkeit 1—2%. Elsäss. Spindelöl, mittleres Maschinenöl u. stark viscoses Öl wird untersucht. Die spezif. Wärmen der Erdöle steigen mit der Temp. linear an, sinken mit der D. ab; Schieferöl von Autun fällt aus der Reihe heraus. Meßbereiche 25—35, 55—65, 85—95°. (Chim. et Ind. 29. Sond.-Nr. 6 bis. 559—61. Juni 1933. École Nat. du pétrole.) W. A. ROTH.

**P. Biquard**, *Absorptionskoeffizienten der Ultraschallwellen für verschiedene Flüssigkeiten*. (Vgl. C. 1933. I. 2220.) Die an verschiedenen organ. Fl. experimentell bestimmten Absorptionskoeff.  $\alpha$  für Ultraschallwellen sind bis zu 100-mal größer als die theoret. berechneten Werte. Bei Bzl. scheint die theoret. Änderung proportional dem Quadrat der Frequenz sich zu bestätigen, nicht aber bei Toluol. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 309—11. 24/7. 1933.) R. K. MÜLLER.

**Hiram W. Edwards**, *Verdampfung von Metallen im Vakuum*. Vf. untersucht die Verdampfung der Al-Mg-Legierung Pancro, die im ganzen Sichtbaren gut reflektiert (vgl. C. 1933. I. 2220). Um Störungen bei der Verdampfung zu vermeiden, empfehlen sich folgende Methoden: Ein Wolframdraht mehrmals wellenförmig gebogen; kleine H-förmige Stückchen der Legierung können leicht auf den Draht gelegt werden u. dann durch elektr. Erhitzung des Drahtes verdampft werden. Die Metallstücke können auch auf 2 parallele W-Drähte gelegt werden; wegen der großen Kontaktfläche ist die Verdampfungstemp. besonders niedrig. Verdampfen des Metalles in kleinen Kohletrögen bewährt sich ebenfalls. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 4. 449. Aug. 1933. Los Angeles, Univ.) LORENZ.

**P. Jaulmes**, *Flüchtigkeitskonstanten einiger schwacher, flüchtiger Säuren*. Definitionen vgl. C. 1933. I. 29. Vf. gibt die Resultate (meist bei ca. 40 u. 100°) genauer an u. diskutiert sie ausführlich. Der Dest.-Koeff.  $K$  ist in der Mitte einer Vers.-Reihe gut konstant. Für die Flüchtigkeitskonstante  $\chi$  bei 100° findet er durch Extrapolation: *Ameisensäure* (0,12-n.)  $0,436 \pm 0,002$ , *Essigsäure* (0,10-n.)  $0,701 \pm 0,001$ , *Propionsäure* (0,09-n.)  $1,255 \pm 0,005$ , *Benzoesäure* (0,06-n.)  $0,313 \pm 0,001$ , *Salicylsäure* (0,06-n.)  $0,126 \pm 0,001$ . Die Veränderung von  $\chi$  mit der Konz. wird in weiten Grenzen bestimmt. Bei Ameisensäure u. Essigsäure steigt  $\chi$  mit der Konz., bei Benzoesäure u. Salicylsäure ist  $\chi$  in den höchsten Konz. kleiner als in den niedrigsten.  $\chi/(1-\alpha) = \lambda$  ist der Dest.-Koeff. für die nicht dissoziierte Säure.  $\lambda$  ist für Lsgg., die weniger als 0,2 Mol. im kg Lsg. enthalten, konstant. Umgekehrt kann man aus  $d\chi/dn$  die Dissoziationskonstante einer flüchtigen Säure ableiten (für Essigsäure bei 100°  $1,2 \cdot 10^{-4}$ ) doch ist die Methode nicht sehr genau. Für Essigsäure u. Ameisensäure steigt  $\lambda$ , wenn die Konz.  $> 0,2$  ist, aber das Verhältnis zwischen den molaren Konz. der Säure (in Moll. Säure für 1 Mol. Gemisch ausgedrückt) in Dampf u. Fl. ist für die konz. Lsgg. ungefähr konstant; es sind also angenähert ideale Lsgg. — Für die nur wenig flüchtige *Milchsäure* ist  $K$  in allen Lsgg.  $< 20\%$  bei 100° konstant ( $0,0075 \pm 0,0005$ ). Läßt

man unter vermindertem Druck sieden, so wachsen  $K$  u.  $\lambda$  mit steigender Temp. stark an. Die molekulare Verdampfungswärme der Säuren aus verd. Lsgg. ist größer als die von W. (J. Chim. physique 30. 274—87. 25/4. 1933. Montpellier, Fac. des Sciences, Lab. d. Chim. phys.)

W. A. ROTH.

**David F. Houston**, Ein azeotropes Gemisch von sekundärem Butylalkohol und sekundärem Butylbromid. Sek. Butylalkohol:  $Kp_{760}$  99,5  $\pm$  0,1<sup>o</sup>,  $n_D^{20}$  = 1,3983; sek. Butylbromid:  $Kp_{760}$  91,3  $\pm$  0,1<sup>o</sup>,  $n_D^{20}$  = 1,4370; azeotropes Gemisch mit 71,0  $\pm$  0,4 Mol. % Bromid:  $Kp_{760}$  87,2  $\pm$  0,1<sup>o</sup>,  $n_D^{20}$  = 1,4256.  $n_D^{20}$ -Daten werden auch für andere Gemische angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4131—32. Okt. 1933. Washington, D. C., Nat. Bur. of Stand.)

W. A. ROTH.

**Engène Dupuy und L. Hackspill**, Über das Gesetz der thermischen Ausdehnung des Bor. Der Ausdehnungskoeff. von B ist bisher nicht genau bestimmt worden. Vff. haben deshalb an homogenen, kristallinen, aus einer Schmelze gewonnenen B-Stäbchen (99,5<sup>o</sup>/<sub>100</sub> B) mit einem etwas abgeänderten CHEVENARDschen App. Ausdehnungsmessungen gemacht. Um Oxydation zu vermeiden, wurde in H<sub>2</sub>-Atmosphäre gearbeitet. Die Ausdehnungskurve ist zwischen 20 u. 750<sup>o</sup> nahezu geradlinig u. zeigt keine Anomalie. Linearer Ausdehnungskoeff. für diesen Bereich:  $8,3 \cdot 10^{-6}$ . Möglicher Fehler etwa 3<sup>o</sup>/<sub>100</sub>. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 197. 229—30. 17/7. 1933.)

SKALIKS.

**B. F. Ormont**, Bildungswärmen der Chloride und Oxyde und chemischer Charakter der Elemente. Beim Übergang von typ. Metallen zu Metalloiden innerhalb einer Periode des period. Systems wächst die Anzahl der Valenzelektronen der Elemente, folglich auch die Zahl der Cl- bzw. O-Atome, die durch die Hauptvalenz festgehalten werden können; dabei sind die Bedingungen für Chloridbdg. im Vergleich mit denen für Oxydbdg. ungünstig, da sich bei mehreren Cl-Atomen die gegenseitige Abstoßung der Elektronenhüllen geltend macht u. zwar um so mehr, als mit dem Wachsen der Ladung des Zentralatoms (Ions) das Atomvol. verkleinert wird. Je ausgesprochener der Metallcharakter eines Elementes ist, desto stärker bindet es Cl-Atome im Vergleich mit O-Atomen; folglich soll auch beim Übergang von kleineren zu größeren At.-Geww. u. entsprechend größeren Atomvoll. innerhalb einer Gruppe der Elemente mit derselben Zahl von Valenzelektronen im period. System mit stärkerem metall. Charakter des Elements die Chloridbdg. begünstigt werden. Da somit die Differenz der Bildungswärmen der Chloride u. Oxyde bei den typ. Metallen stark positiv ist, beim Übergang zu Metalloiden jedoch, infolge der relativen Erhöhung der Bildungswärme des Oxyds, allmählich kleiner u. schließlich negativ wird, erscheint diese Differenz geeignet, die Eigg. der Elemente zu charakterisieren. Zur Veranschaulichung der angeführten Überlegungen werden Differenzwerte für verschiedene Elemente angegeben. Die Elemente werden nach den ihnen zugeordneten Differenzwerten in 4 Gruppen geteilt: die stark positiven bzw. negativen Differenzwerte entsprechen den Elementen, deren Oxyde stark bas. bzw. sauer sind; zwischen diesen Extremen liegen die beiden anderen Übergangsguppen. Der Verlauf der Differenzwerte wird im Zusammenhang mit den Eigg. einzelner Elemente näher besprochen. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 3. 291—99. 1932.)

**Yuji Ueda**, Thermodynamische Untersuchungen von Lithiumhydroxyd und Lithiumchlorid. I. LiOH u. LiOH·H<sub>2</sub>O. Vf. mißt die EKK. von Ketten: Li-Amalgam (umgerechnet auf 0,035%) | gesätt. Lsg. von LiOH·H<sub>2</sub>O | HgO<sub>rot</sub> | Hg. Mit schnell fließendem Amalgam erhält man gut konstante Werte, falls alle Luft ausgeschlossen wird. Ist  $C$  die Konz. des Amalgams, so ist  $E_{K,25}$  2,23183 + 0,07367 · log  $C$ , für 0,035%/g. Amalgam ist  $E = 2,12458 - 0,000857 \cdot (t - 25^{\circ})$ . — Dampfdrucke von gesätt. Lsgg. von LiOH·H<sub>2</sub>O werden nach BREMER-FROWEIN zwischen 20 u. 40<sup>o</sup> gemessen. log  $p_{mm}$  = 8,6990 — 2284,98/ $T$ . Der Dampfdruck in dem System LiOH·H<sub>2</sub>O-LiOH gehorcht zwischen 20 u. 40<sup>o</sup> der Formel log  $p_{mm}$  = 11,0531 — 3118,66/ $T$ . Die Löslichkeit von LiOH·H<sub>2</sub>O ist bei 25<sup>o</sup> 11,00 g anhydr. Base in 100 g Lsg., die Lösungswärme von [LiOH] zu LiOH·400 H<sub>2</sub>O ist bei 25<sup>o</sup> — 4,887, die von [LiOH·H<sub>2</sub>O] — 0,867 kcal, die Verdünnungswärme der gesätt. Lsg. zu LiOH·400 H<sub>2</sub>O — 0,826 kcal, während die Hydratationswärme von [LiOH] aus den Dampfdrücken zu — 3,795 kcal folgt. (Alle Vorzeichen thermodynam.) Aus obigen Daten u. einigen Hilfswerten folgt u. a. für die Rk. [Li] +  $\frac{1}{2}$ (O<sub>2</sub>) +  $\frac{1}{2}$ (H<sub>2</sub>) = [LiOH]  $\Delta F_{298}^{\circ}$  = —105,128,  $\Delta H_{298}$  = —115,253 kcal,  $\Delta S$  = —34,0 cal pro Grad,  $S_{LiOH}^{\circ}$  = 13,7 cal/Grad; dieser Wert geht gut mit den Entropien von Na—NaOH, K—KOH zusammen. — 11. LiCl·2 H<sub>2</sub>O-LiCl·H<sub>2</sub>O-LiCl. Der Umwandlungspunkt Dihydrat  $\rightleftharpoons$  Monohydrat ist + 19,10<sup>o</sup>. Gemessen werden die EKK. Li-Amalgam (0,035%) | LiCl·H<sub>2</sub>O gesätt.

Lsg. | HgCl | Hg (bei 25° 1,97902 V.). Die Dampfdrucke von gesätt. Lsgg. von LiCl·2 H<sub>2</sub>O u. LiCl·H<sub>2</sub>O werden zwischen 15—19, bzw. 20—30° gemessen; bei letzteren ist  $\log p_{mm} = 7,2027 - 2010,86/T$ , für das System LiCl·H<sub>2</sub>O-LiCl zwischen 20 u. 35°  $\log p_{mm} = 10,2832 - 3148,46/T$ . Die freie Bildungsenergie von [LiCl]  $\Delta F_{298}^{\circ}$  wird zu -95,137 kcal abgeleitet,  $\Delta S$  zu -19,5,  $S_{LiCl}$  zu 14,8 cal pro Grad, während LATIMER (1923) 14,5 berechnete. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. 22. 448—74. Aug. 1933. Tokyo, Univ., Anorg.-chem. Lab.)

W. A. ROTH.

Motoo Watanabe, Über thermodynamische Daten, Bleisulfid betreffend, und das Standard-Elektrodenpotential des Schwefels. Etwas ausführlicher als C. 1930. I. 1603. Für [PbS] berechnet Vf. aus älteren Daten  $C_p = 10,74 + 0,0038 \cdot T$ , für [Pb]  $C_p = 2,45 + 0,0089 \cdot T$ . Die aus Gleichgewichten [PbS] + (H<sub>2</sub>) = Pbfl. + (H<sub>2</sub>S) u. den spezif. Wärmen abgeleitete Bildungswärme von [PbS] bei 25° (22,855 kcal) stimmt mit dem vom Vf. korrigierten Wert von THOMSEN (23,05 kcal) befriedigend überein. Die Entropie von [PbS] bei 25° (21,01) ist wenig von LATIMERS Wert (1921. 22,8) verschieden. Das Normalpotential (S/S<sup>-</sup>) von 0,48 V stimmt mit dem aus Ag<sub>2</sub>S-Gleichgewichten vom Vf. berechneten (0,47 V, unveröffentlicht) gut überein, während LEWIS 0,51 V berechnete. (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. 22. 414—22. Aug. 1933. Tokio, Univ.)

W. A. ROTH.

Z. M. Klibanowa und M. B. Neumann, Thermochemische Untersuchungen von Lösungen. III. Bildungswärmen wäßriger Lösungen der Essigsäure bei verschiedenen Temperaturen. (II. vgl. C. 1933. I. 2226.) Nach der von WREWSKI angegebenen Methode (vgl. C. 1924. II. 2514) wurden bei 24° die Bldg.-Wärmen von wss. Essigsäure-lsgg. verschiedener Konz. bestimmt. Der Wert für die Bldg.-Wärme beträgt bei einer Konz. von 97,1% Essigsäure -61,3 kcal, er fällt dann allmählich auf -168,0 kcal bei 66,8% Essigsäure u. steigt dann auf +242 kcal für die Konz. von 4,4%. Weiter wurden die entsprechenden Werte für 42, 60 u. 80° berechnet u. zum Teil experimentell nachgeprüft. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fitsitscheskoi Chimii] 4. 1—3. 1933. Leningrad, Physikal.-Mechan. Inst., Thermochem. Lab.)

KLEVER.

P. E. Verkade und J. Coops jr., Alternationserscheinungen. VI. (Calorimetrische Untersuchungen XX): Alternationen in den Eigenschaften von n-Monoalkylmalonsäuren. Einige Bemerkungen über Malkins Ansichten, die Alternationserscheinungen betreffend. Calorim. XIX. vgl. C. 1930. I. 2701; Alternation V. vgl. C. 1930. II. 2499. Kurzes Ref. über die vorliegende Arbeit C. 1933. II. 349. Methylmalonsäure war nicht rein darzustellen; die übrigen werden aus verschiedenen Lösungsmm. umkristallisiert, ohne daß sich die Verbrennungswärmen ändern. Die Einzelheiten der Verbrennungsvers. werden genau angegeben. Zur Kontrolle wird Naphthalin verbrannt (bei konst. Vol. u. 19,5° 9614,5 cal/g, in Luft gewogen). Die von STOHMANN angegebenen Verbrennungswärmen von 4 Monoalkylmalonsäuren differieren unregelmäßig von den Resultaten der Vf. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52. ([4] 14.) 747—67. 15/7. 1933. Rotterdam, Handelshochschule.)

W. A. ROTH.

G. B. Maxwell und R. V. Wheeler, Explosionen von Wasserstoff-Luftgemischen: Die spezifischen Wärmen von Wasserdampf bei hohen Temperaturen. THORP (C. 1930. I. 952) u. DAVID, BROWN u. EL DIN (C. 1933. I. 748) glauben, daß bei den Explosionen in der Bombe das chem. Gleichgewicht beim Maximaldruck nicht erreicht wird. Der Maximaldruck steigt unter sonst gleichen Bedingungen mit der Größe der Bombe an. Vf. arbeiten mit einer Kugel von 20 cm Durchmesser bei 15° Ausgangstemp.; die Gase (H<sub>2</sub> + Luft) sind mit W.-Dampf gesättigt. Die Drucke werden aus der Kapazitätsänderung eines Kondensators abgeleitet, von dem die Bombenmembran ein Teil ist. Das Verhältnis des Maximal- u. Anfangsdrucke steigt von 5,56—8,1 an, die Zeiten zwischen Zündung u. Erreichung des Maximaldruckes von 0,008—0,021 Sekunden, während in THORPS Verss. mit einer Kugel von 45 cm Durchmesser die Zeiten zwischen 0,012 u. 0,040 Sekunden liegen. Die Resultate mit O<sub>2</sub>-Überschuß liegen bei beiden Vers.-Reihen nah beieinander, was nicht für Unvollständigkeit der Rk. spricht. Aus beiden Reihen ergeben sich C<sub>v</sub>-Werte für W.-Dampf, die erheblich höher liegen, als PARTINGTON u. SHILLING (1924) angeben (9,4—11,6; t = 15—1700 bzw. 2435° C). Für Überschuß von O<sub>2</sub> u. von H<sub>2</sub> ergaben sich verschiedene Werte, die Resultate der Vf. liegen zwischen denen von THORP u. denen von DAVID, BROWN u. EL DIN, die mit einer größeren Kugel arbeiteten, näher. Alles spricht gegen Unvollständigkeit der Rk. u. dafür, daß PARTINGTON-SHILLINGS Werte für hohe Temp. zu niedrig

sind. (J. chem. Soc. London 1933. 882—85. Juli. Sheffield, Univ., Dptmt. of Fuel Technol.) W. A. ROTH.

**M. Briand, P. Dumanois und P. Laffitte**, *Über den Einfluß der Temperatur auf die Entflammbarkeitsgrenzen einiger brennbarer Dämpfe*. Aus der Best. der Entflammbarkeitsgrenzen von Mischungen aus Luft u. Bzl., Toluol, Cyclohexan u. Cyclohexen bei 100—250° ergibt sich eine lineare Abnahme der unteren ( $E_u$ ) u. Zunahme der oberen Entflammungsgrenze ( $E_o$ ) mit steigender Temp.: Bzl.  $E_u$  100° 1,37, 250° 1,13,  $E_o$  100° 5,32, 250° 5,58, Toluol  $E_u$  100° 1,26, 250° 0,92, Cyclohexan  $E_u$  100° 1,16, 250° 0,95,  $E_o$  100° 4,34, 250° 4,98, Cyclohexen  $E_u$  100° 1,22, 250° 0,96,  $E_o$  100° 4,81, 250° 5,20. Nur bei Toluol erreicht  $E_o$  (100° 4,44) bei 200° ein Maximum mit 4,61 u. nimmt dann ab bis zu 4,41 bei 300° (Zahlen stets = % Dampf im Gemisch). Die Ursachen der bei den Verss. festgestellten Abweichungen von früheren Angaben werden diskutiert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 197. 322—23. 24/7. 1933.) R. K. MÜLLER.

**Elektrochemie**. Hrsg. von Kasimir Fajans u. E. Schwartz. Tl. 2. Leipzig: Akad. Verlags-ges. 1933. gr. 8° = Handbuch d. Experimentalphysik. Bd. 12, Tl. 2.

2. Elektromotorische Kräfte. Von Carl Drucker u. Carl Tubandt. — Polarisationserscheinungen. Von Robert Kremann. Elektrochemie d. Phasengrenzen. Von Erich Lange u. F. O. König. (XIX, 483 S.) M. 38.—; Lw. M. 40.—; Subskr.-Pr. nn. M. 32.30; Lw. nn. M. 34.—.

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

**T. Ivan Taylor und Wm. H. Cone**, *Herstellung und Eigenschaft von Silbersolen durch Reduktion von Silberhalogeniden mit Formaldehyd*. Es werden die Herst. u. die Eigg. von reinen Ag-Solen beschrieben. Man verd. 10 ccm einer 0,1-n. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. auf 250 ccm u. fügt unter lebhaftem Umrühren 1 ccm einer auf 250 ccm verd. Lsg. von 0,1-n. KBr. Zu dem Gemisch gibt man 10 ccm einer 2%/ig. HCHO-Lsg. u. fügt unter starkem Rühren schnell 100 ccm einer 0,03-n. NaOH-Lsg. hinzu. Die Red. setzt augenblicklich nach Zugabe des NaOH ein. Die Farbe wechselt innerhalb einer Stunde von Braungelb nach Strohgelb u. zeigt dann eine klare rotgelbe Farbe bei durchfallendem Licht. Hydrochinon läßt sich mit gleichem Erfolge verwenden, doch hat es den Nachteil, daß es ein braun gefärbtes Oxydationsprod. gibt. An Stelle von KBr kann auch KJ verwandt werden. Mit KCl läßt sich dagegen kein beständiges Sol herstellen. Es werden die Eigg. u. die wahrscheinliche Struktur der Sole beschrieben, die mit den verschiedenen Halogeniden bei verschiedenen Konz. erhalten werden. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3512—15. Sept. 1933. Moscow [Id.]) HOPPE.

**Wolfgang Ostwald und Hans Erbring**, *Über Strömungsdoppelbrechung kritischer Flüssigkeitsgemische*. In Fortsetzung der Unters. von Emulsionen kolloiden Dispersitätsgrades (vgl. C. 1933. I. 3297) werden einige krit. Fl.-Gemische auf Strömungsdoppelbrechung untersucht u. zwar folgende binäre Gemische: Hexan-Methanol, CS<sub>2</sub>-Methanol u. Nitrobenzol-Hexan. Es gelingt das Auftreten von Strömungsdoppelbrechung im Entmischungsgebiet nachzuweisen u. zwar sowohl beim Strömen durch Capillaren als auch beim Rühren in einer planparallelen Küvette. Der Effekt wird auch bei sorgfältiger Ablendung falschen Lichtes gefunden. Die Ursache für die Strömungsdoppelbrechung liegt nach Ansicht der Vff. in der Deformation der Tröpfchen (deren Grenzflächenspannung sehr klein ist) während des Fließens. (Kolloid-Z. 64. 229—32. Aug. 1933. Leipzig, Kolloid-Abt. d. Phys.-chem. Inst. d. Chir.) EISENSCHITZ.

**R. Fricke und K. Meyring**, *Zur Alterung junger Aluminiumhydroxyde*. Vff. verfolgen an Hand von p<sub>H</sub>-Messungen der überstehenden Lauge die Alterung des frisch gefällten Aluminiumhydroxyds unter verd. Natronlauge (vgl. C. 1930. I. 23). Die Alterung erfolgt in jedem Falle ausgesprochen in 2 Stufen. Erst erfolgt die Bldg. von Böhmit (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·1 H<sub>2</sub>O). Seine Bldg. wird offenbar durch intermolekulare Kondensationsrkk. eingeleitet. Das zweite Alterungsprod. ist Bayerit (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3 H<sub>2</sub>O), welcher sich unter Lauge langsam in das noch stabilere Hydrat gleicher Zus., Hydrargillit, umwandelt. Die Identifikation der Bodenkörper geschah durch DEBYE-SCHERER-Aufnahmen röntgenograph. Die Löslichkeit der Aluminiumsäure nimmt sehr stark ab bei der Alterung. Das Löslichkeitsprod. sinkt von 6·10<sup>-13</sup> im höchsten Falle bis auf 1,5·10<sup>-14</sup>, das sind fast 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Zehnerpotenzen, ab. (Z. anorg. allg. Chem. 214. 269—74. 7/10. 1933. Greifswald, Anorgan. Abteil. des Chem. Institut. der Univ.) E. HOFFM.

**M. O. Charmadarjan und W. K. Markow**, *Einfluß der Reaktion des Mediums im Moment der Koagulation auf die Struktur des Silicagels*. I. Es wird der Einfluß der Rk. des Mediums bei der Koagulation der Kieselsäuregele auf die Struktur dieser

Gele untersucht. Hiernach wächst das Porenvol. parallel zur Aktivität dieser Gele gegenüber Bzl. u. in der Richtung von den sauren zu den alkal. Gelen; bei letzteren ist der Anteil der weiten Capillaren größer als bei den anderen Gelen. In derselben Richtung nimmt die D. der Gele zu. Röntgenograph. ergibt sich, daß die gleiche Reihenfolge auch für den Krystallisationsgrad gilt. (Physik. Z. Sowjetunion 4. 172—84. 1933. Charkow, Inst. f. angew. physikal. Chemie.) ZEISE.

M. V. Nabar und Mata Prasad, *Die Kinetik der Koagulation von Cerihydroxyd-sol*. Die Koagulationsgeschwindigkeit von  $\text{CeO}_2$ -Solen wird nach einer opt. Methode (MUKHERJEE u. MAJUMDAR, C. 1924. II. 811) bestimmt; untersucht wird der Einfluß der Dialysierdauer, der Salzkonz. ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ) u. der Solkonz. — Für Dialysierzeiten bis zu 10 Tagen ergeben sich bei dem Sol mit  $\sim 5$  g  $\text{CeO}_2$ /l, unabhängig von Art u. Konz. des koagulierenden Elektrolyten S-förmige Koagulations-Geschwindigkeitskurven. Bei länger dialysierten u. bei verdünnteren Solen ändert sich die Kurvenform. Diese Beobachtungen stimmen mit denen von PATEL u. DESAY (C. 1930. II. 213) überein. — Weiterhin ergibt sich, daß außer der Konz. des Koagulators der Coalescenzzustand der Teilchen ein wichtiger Faktor ist, der die Anwendbarkeit der Gleichung v. SMOLUCHOWSKIS bestimmt. (J. Indian chem. Soc. 10. 153—59. März 1933. Bombay, Royal Inst. of Science, Chem. Labor.) LORENZ.

Nic. Peskoff und Elisabeth Preis, *Zeitliche Veränderungen in Harzsolen (Alterungserscheinungen)*. Durch Messungen von Trübungsintensitäten mit dem Nephelometer von KLEINMANN, wurde die Alterung von Mastix-, Kolophonium- u. Gummiguttolen beobachtet. Es zeigte sich, daß die Alterung als ein nicht autokatalyt. Vorgang betrachtet werden kann, d. h. also, daß die dabei stattfindende Koagulation auf einem Wachstum von größeren Teilchen auf Kosten der kleineren beruht (Rekondensation), u. die Aggregation eine untergeordnete Rolle spielt. Durch Konzentrierung der Sole (Gummigutt) wird eine Zunahme der anfänglichen Opalescenz erreicht, dagegen ist die Alterungsgeschwindigkeit der verd. Sole größer. Erhöhung der A.-Konz. (die Sole wurden durch Eingießen einer alkoh. Harzlg. in W. erzeugt) verstärkt die Opalescenz u. beschleunigt die Alterung, ebenso wirkt Temp.-Erhöhung. — Die durch A.-Zugabe zum Altern gebrachten Sole lassen sich ausschütteln, während diejenigen, deren Altern durch Erwärmen hervorgerufen wurde, sich nicht ausschütteln lassen. Sobald A. hinzugefügt wird, führt das Ausschütteln zur völligen Koagulation. Gelatine als Schutzkolloid ist hierbei wirkungslos, woraus gefolgert wird, daß bei diesem Koagulationsprozeß allein dem Lösungsvermögen des A. Bedeutung zukommt. (Kolloid-Z. 64. 36—44. Juli 1933. Moskau, Koll. chem. Lab. der Technol. Inst.) GURIAN.

S. R. Craxford, *Das elektrocapillare Maximum für eine Quecksilberelektrode in Kontakt mit einer Mercurionen enthaltenden Lösung*. Vf. führt direkte Messungen des Potentials von tropfendem Hg aus. Mittels der Tropfenwägungsmethode (vgl. KUCERA, Ann. Phys. 11 [1903]. 529. 598) werden Elektrocapillarkurven für mercuriosalzhaltige Lsgg. erhalten. Es wird gezeigt, daß das Potential des tropfenden Hg sich von dem einer stationären Hg-Elektrode in derselben Lsg. unterscheidet u. daß die beim Auftragen der Oberflächenspannung gegen das gemessene Tropfpotential erhaltenen Kurven im Gebiet von  $\epsilon_H = +0,5$  V kein Maximum haben. Es gibt also in diesem Gebiet kein wirkliches elektrocapillares Maximum, wie es von BENNEWITZ u. Mitarbeiter (C. 1931. I. 3095. 3441) auf Grund ihrer Arbeit, in der sie die Oberflächenspannungen gegen das Potential der stationären Elektrode auftragen, angenommen wird. Es wird ausführlich diskutiert, daß das Potential des Nullpunktes in der Nähe von  $\epsilon_H = -0,25$  V liegt, wie es auch aus den Messungen von KOENIG (C. 1931. II. 2436) u. PHILPOT (C. 1932. II. 1602) ersichtlich ist u. daß der Wert von  $\epsilon_H = +0,5$  V nicht dafür in Frage kommt. Es folgt eine Besprechung der Theorie der Elektrocapillarität. Die Anwendung der GIBBSschen Methode ist im Fall der polarisierten Zwischenphase nicht möglich, während die LIPPMANNSche Methode die Eigg. derselben gut wiedergibt. Aus der Gleichheit der Elektrocapillarkurven für eine polarisierte u. eine nicht polarisierte Zwischenphase in dem der Beobachtung zugänglichen Gebiet, wird geschlossen, daß die elektrolyt. Doppelschicht wahrscheinlich in beiden Fällen die gleiche ist. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 16. 66—79. Juli 1933. Oxford, Balliol u. Trinity College Lab.) GAEDE.

S. R. Craxford, *Der elektrophoretische Nullpunkt für Quecksilber in wässrigen Lösungen*. Vf. bestimmt den elektrophoret. Nullpunkt für einen Hg-Tropfen in wss. Lsgg. von 10 verschiedenen Na- u. K-Salzen (Normalität  $1-1/10$ ). Das Potential gegen die Hg-Lsg.-Zwischenphase wurde durch Polarisation gemessen. Das elektr. Feld, das die Elektrophorese hervorrief, wurde nur ganz kurz eingeschaltet; mikro-

skop. wurde dann festgestellt, in welcher Richtung sich der Tropfen bewegte. Die polarisierende Spannung wurde so lange variiert, bis der Tropfen durch das Einschalten des Feldes nicht mehr aus seiner Ruhelage gebracht wurde. Die für die verschiedenen verwendeten Lsgg. beobachteten elektrophoret. Nullpunkte werden mit den Elektrocappillar-Maximalwerten für die gleichen Lsgg. verglichen. Es zeigt sich, daß innerhalb der Meßfehler der elektrophoret. mit dem elektrolyt. Nullpunkt, also dem absol. Nullpotential, übereinstimmt. Die Übereinstimmung gilt auch für jene Fälle, in denen das betreffende Salz an der Hg-Oberfläche stark spezif. adsorbiert wird. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 16. 268—74. Aug. 1933. Oxford, Physical Chem. Lab., Balliol. College and Trinity College.)

JUZA.

**A. Frumkin, A. Gorodetzka, B. Kabanow und N. Nekrassow, Capillarelektrische Erscheinungen und die Benetzbarkeit von Metallen durch Elektrolyte. I.** (Chem. J. Sser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fitscheskoi Chimii] 3. 351—67. 1932. Moskau, Karpow-Inst. für physikal. Chem. — C. 1932. II. 3372.)

KLEVER.

**F. E. Bartell, Lee O. Case und Henry Brown, Die Oberflächenspannung des Quecksilbers und Wassers gegen die gesättigten Dämpfe organischer Flüssigkeiten.** Mit besonders reinen Substanzen wird nach der Methode der Best. des Tropfengewichtes die Oberflächenspannung u. Grenzflächenspannung des Hg gegen den gesätt. Dampf von W., A., n-Propylalkohol, n-Butylalkohol, Isoamylalkohol, Hexan, Heptan, Bzl., Toluol, n-Propylbenzol, n-Butylbenzol oder Nitrobenzol ( $\sigma_{13}$ ) u. gegen die Fl. selbst ( $\sigma_{12}$ ) bei 25° gemessen. Es zeigt sich, daß auch für dünne Fl.-Hautchen auf Hg noch die Gleichung  $\sigma_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23}$  besteht, worin  $\sigma_{23}$  die Oberflächenspannung der Fl. selbst bedeutet; doch dürfte sie nur unter der Voraussetzung gelten, daß die Oberflächenspannung  $\sigma_1$  in diesem Falle des Hg, größer ist als  $\sigma_{12} + \sigma_{23}$ . Genau so ergibt sich das Gelten obiger Gleichung, wenn statt Hg W. verwandt wird. Nach der Steighöhenmethode werden  $\sigma_{12}$  u.  $\sigma_{13}$  gemessen von W. gegen Bzl., Toluol, n-Propylbenzol, n-Butylbenzol, Nitrobenzol oder CS<sub>2</sub>. (J. Amer. chem. Soc. 55. 2769—76. Juli 1933. Ann Arbor, Michigan.)

ROGOWSKI.

**Osc. Herstad, Randwinkelmessungen. II. (Randwinkel flüchtiger Stoffe. — die Fraktionen der Siedekurve. Die Wärmevorbehandlung. Randwinkelkennziffer. Quarz statt Glasplatten?)** (I. vgl. C. 1931. II. 1394.) Mit dem bereits beschriebenen App. wird der Randwinkel Fl./Luft/fester Stoff näher untersucht. Als Fl. dienen flüchtige, in Motoren Verwendung findende Stoffe, wie verschiedene Bzl.-Sorten, Toluol, „Luxusbenzin Ossag“, „Luxusbenzin Gasolin“, verschieden hoch sd. Benzine (100—160°) sowie Glycerin. Als feste Unterlagen wurden plangeschliffene Gläser von ZEISS benutzt, wobei es sich zeigte, daß Temp.-Änderungen sowie im allgemeinen die Vorbehandlung der Unterlage den Randwinkel merklich beeinflussen (der Randwinkel sinkt mit höherer Vorerhitzung der Unterlage). Infolgedessen schlägt Vf. vor, im Interesse der Eindeutigkeit der Verss. mit Unterlagen aus reinem Quarzglas zu arbeiten. — Weiterhin wurde festgestellt, daß der Randwinkel bei allen untersuchten Stoffen, selbst bei Glycerin, sich mehr oder weniger rasch ändert, bei stark flüchtigen Stoffen bis zum völligen Verdunsten des Tropfens. Erst bei Benutzung von bei höherer Temp. vorbehandelten Gläsern war der Randwinkel einigermaßen konstant. Die Inkonstanz des Randwinkels veranlaßt Vf. anstatt der Konstante „Randwinkel“ die „Randwinkelkennziffer“, die sich nach einer angegebenen Formel aus den Einzelablesungen ergibt, vorzuschlagen. (Kolloid-Z. 64. 6—12. Juli 1933. Oslo.)

GURIAN.

**André Marcelin, Oberflächenlösungen. Zweidimensionale Flüssigkeiten und monomolekulare Schichtungen.** Ausführliche Zusammenfassung. (Kolloid-Beih. 38. 177 bis 336. 25/9. 1933.)

ROGOWSKI.

**J. B. Harding und N. K. Adam, Oberflächenfilme von Cellulosederivaten auf Wasser und Farbstofflösungen. II.** (I. vgl. C. 1933. I. 2792.) Vff. untersuchen, in welcher Weise das Berührungspotential zwischen Lsg. u. Luft durch die Anwesenheit von Oberflächenfilmen beeinflusst wird. Die Oberflächenpotentialmessungen an Filmen von Methyl-, Benzyl- u. Acetylcellulose auf W. ergaben in Übereinstimmung mit früheren Verss., daß bei geringer Konz. die Hexoseringe in der Oberflächenebene liegen; bei stärkerer Kompression des Filmes werden die Moll. etwas aus dieser Ebene herausgedreht. Bei der Methylcellulose wurde festgestellt, daß man bei einer Oberflächenbeanspruchung von 70—140 Å<sup>2</sup> pro Hexosemol. ein konstantes Potential erhält. Bei geringerer Oberflächenbeanspruchung wird das Potential kleiner, was dem Herausdrehen des Ringes aus der Ebene entspricht. Bei stärkerer Expansion des

Filmes (über  $140 \text{ \AA}^2$  pro Mol.) schwankt das Oberflächenpotential. Diese Schwankungen nehmen mit stärkerer Ausbreitung des Filmes schrittweise, nicht kontinuierlich zu. Für die Raumbesprichung der Acetylcellulosemoll. in den Filmen wurde der auffallend geringe Wert von  $48 \text{ \AA}^2$  gefunden. Vff. vermuten, daß die Acetylcellulose nicht vollständig ausgebreitet ist. Pikrinsäure, die in den Oberflächenfilmen adsorbiert wird, erniedrigt das Oberflächenpotential. (Trans. Faraday Soc. 29. 837—44. Aug. 1933. Sir W. RAMSEY Lab. of Inorganic and Physical Chem., Imperial Chem. Inst.) JUZA

**Earl of Berkeley**, *Eine empirische Gleichung für die Berechnung von osmotischen Drucken*. Vff. gibt die folgende empir. Gleichung an, mit der osmot. Drucke berechnet werden können:  $P w s_2 / A^{1/2} (e^{A^{1/2}} - 1) = K$ . Darin ist P der osmot. Druck,  $w$  das spezif. Vol. der Lsg.,  $A$  ist eine Funktion der in Frage kommenden Mol.-Gew., der Konz. der Lsg. u. der Vol.-Änderung der Lsg. bei der Zugabe oder Entnahme von Lösungsm. oder Gelöstem ( $s$ ). Die Brauchbarkeit der Formel wird mit Hilfe von Messungen an wss. Rohrzucker-, Methylglucosid-, Glucose- u. Glycerinlsgg. überprüft. Es wird versucht, der Gleichung einen physikal. Sinn zu geben u. untersucht, inwiefern sich die Gleichung auch auf Lsgg. von Elektrolyten anwenden läßt. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 16. 298—310. Aug. 1933.) JUZA.

**James W. Mc Bain, Yasota Kawakami und H. P. Lucas**, *Ultrafiltration von Seifenlösungen*. (Vgl. C. 1933. II. 682.) Wss. Lsgg. von *K-Laurat*, die noch bestimmte Mengen KCl enthalten, werden durch Cellophan ultrafiltriert u. die Verteilung der Komponenten im Rückstand u. Filtrat bestimmt. Aus dem Mehrbetrag des indifferenten KCl im Filtrat kann bei Berücksichtigung verschiedener Bedingungen die Hydratation des Laurats berechnet werden. Die wichtigste dieser Bedingungen ist eine nicht zu niedrige KCl-Konz., da sonst der DONNAN-Effekt nicht mehr zu vernachlässigen ist u. außerdem die schließlichen Konz. zu sehr von dem Druck abhängen, unter dem die Filtration vor sich gegangen ist. Arbeitet man in ziemlich konz. Lsgg., so findet man, daß auf ein Äquivalent Seife 12 Mole W. kommen. — Nach gleicher Methode wird als Bestätigung früherer Ergebnisse die Hydratation von *Na-Palmitat* zu 2 Molen W. auf ein Äquivalent Seife bestimmt. — Cellophanmembranen lassen sich durch Wärmebehandlung auch gegen gewöhnliche Ionen undurchlässig machen. (J. Amer. chem. Soc. 55. 2762—69. Juli 1933. Californien, Stanford Univ.) ROGOWSKI.

**Nic. Peskoff und Soja Solotarewa**, *Über Diffusion von Tanninlösungen in Gelatinegele*. Zur Klärung der Frage, ob das kolloide oder das echtgel. Tannin der Träger der gerbenden Wrkg. auf Kollagen ist, untersuchen Vff. die Diffusion von durch Elektrodialyse gereinigten Tanninlsgg. vom  $p_H = 1,9$  in ebenfalls elektrodialysierte Gelatinegele vom  $p_H = 4,9$ . Die Verss. zeigen, daß die Gelatinegallerte im Konz.-Gebiet von  $4,9-32\%$  nur für den echtgel. Teil der Tanninlsg. durchlässig ist, daß aber dieser Teil mit der Gelatine nicht reagiert. — An der Trennungsfläche Gallerte-Lsg. wird ein Häutchen beobachtet, das als Gerbungsprod. angesehen wird, woraus gefolgert wird, daß die Kolloidrk. sich nur an der Gallertoberfläche abspielt. Die Beschaffenheit des Häutchens ist verschieden u. ändert sich, bei „sukzessiven“ Diffusionsverss., indem das Häutchen von Vers. zu Vers. immer klarer wird. Dabei wird die Trennungsfläche immer konkaver, das Vol. der Gelatinegallerte immer kleiner u. das Vol. der Tanninlsg. immer größer. Diese Erscheinungen werden auf Veränderungen des  $p_H$ -Wertes der Tanninlsg. im Verlauf des Diffusionsprozesses zurückgeführt. Ein durchsichtiges Häutchen wird nur bei genügend großem  $p_H$  ( $= 4$ ) gebildet, es entspricht der größten Dehydratation u. wird als endgültige Gelatinegerbung angesehen. (Kolloid-Z. 64. 32—35. Juli 1933. Moskau, Kolloidchem. Lab. d. Zentr. Lederforschungsinst.) GURIAN.

**Nadine N. Sserb-Sserbina**, *Adsorptionsschichten in dispersen Systemen*. XII. *Die Wirkungen grenzflächenaktiver Stoffe auf die Krystallisationsprozesse bei periodischen Schichtungen*. (Über die physikalisch-chemischen Grundlagen der Wirkung der kesselsteinverhütenden Mittel.) (XI. vgl. C. 1933. II. 1320.) Es wurde der Einfluß von oberflächenakt. Stoffen auf die Krystallisation von  $Ag_2Cr_2O_7$  u.  $PbJ_2$  in Form LIESEGANG-scher Ringe in wss. Lsgg. u. in Gelatinegel untersucht. Bei den Verss. mit  $Ag_2Cr_2O_7$  in  $5\%$ ig. Gelatine waren die Ergebnisse z. T. nicht eindeutig, weil die Gelatine selbst merkbare Mengen von oberflächenakt. Stoffen enthält u. die Möglichkeit besteht, daß das  $Cr_2O_7$ -Ion auf die organ. Substanzen oxydierend zu wirken vermag. Bei der Rk. zwischen  $K_2Cr_2O_7$  u.  $AgNO_3$  wurde eine doppelte Periodizität beobachtet, die auf der Anwesenheit von  $CrO_4$ -Ionen beruht u. eine Fällung von  $Ag_2CrO_4$  verursacht. Der

Zusatz von Säuren wirkt hemmend auf die Bldg. dieser zweiten kleinen Periode, während Laugen (*NaOH*) den Nd. des  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  begünstigen. — Bei Anwesenheit von Fettsäuren (*Propion-, Butter-, Capron-, Heptyl- u. Caprylsäure*) wurde die gleichzeitige period. Bldg. von *Ag-Seifen* beobachtet, wobei mit Verlängerung der C-Kette die Ringe bei immer geringeren Konz. auftreten. — Bei der Unters. des  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Nd. in wss. Lsgg. ergab sich, daß aus einer reinen  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. das  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  period. ausfällt, die Ringe jedoch verwaschen u. die Krystalle von verschiedener Größe sind. Bei Zusatz von *Amylalkohol* werden die Ringe klarer u. die Krystalle zeigen eine einheitliche, geringere Größe. Mit Fettsäuren wurden keine Veränderungen beobachtet. Bei Ggw. von 0,1% *Saponin* ist die Dispersität des krystallinen Nd. vergrößert u. die Ringe sind gut ausgebildet. 0,4%ig. Gelatine bewirkt einen Dispersitätsgrad, bei dem die Krystalle, infolge von Diffusionsströmen, „schwimmen“, wodurch sich eine Periodizität nicht entwickeln kann. Erst bei 0,1%ig. Gelatine treten die Ndd. wieder period. auf. — Analoge Resultate wurden bei der period. Fällung von  $\text{PbJ}_2$  aus einer *KJ*-Lsg. u. pulverförmigem  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  erhalten. Als Zusatzstoffe bei diesen Verss. wurden verwendet: *Amylalkohol, Benzylalkohol, Na-Oleat, Gelatine, Saponin, p-Toluidin, o-Kresol* u. die Farbstoffe *Bismarckbraun, Nachtblau, Krystallviolett, Alizarinrot* u. *Eosin*. Im allgemeinen zeigt sich, daß die oberflächenakt. Stoffe in zwei Klassen eingeteilt werden können. Zur ersten Klasse gehören die Stoffe, deren Moll. sich in W. als echte Lsg. verhalten, wie Alkohole, Amine, Phenole. Sie verändern nicht die Form der Krystalle, vergrößern jedoch die Dispersität des Systems, indem sie auf der Oberfläche der Krystalle adsorbieren werden. Zur zweiten Klasse gehören die hydrophilen Schutzkolloide (*Gelatine, Saponin*), welche eine Veränderung der Krystallform hervorrufen. Eine Zwischenstellung nimmt das *Eosin* ein, während die übrigen untersuchten Farbstoffe keinen Einfluß auf die Bldg. der Ringe ausüben. Diese Einteilung hängt mit der mehr oder minder großen Festigkeit der Adsorptionsschicht zusammen. Die Substanzen der ersten Art vergrößern die Zahl der Krystallisationszentren, wodurch die Dispersität der Krystalle erhöht wird, während bei den Substanzen von kolloidem Charakter eine feste häufig irreversible Adsorptionsschicht gebildet u. dadurch auch die Form der Krystalle verändert wird. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 3. 375—82. 1932. Moskau, Inst. f. angew. Mineralogie, Lab. f. Grenzflächenerscheinungen u. disperse Syst. [Orig.: russ. Ausz.: dtSCH.].)

KLEVER.

**Elliott Pierce Barrett**, *Notiz über die Wärmeentwicklung bei der Adsorption von Wasserdampf durch massives Gold.* (Vgl. C. 1933. II. 2655.) Die Verss. von BARRY u. BARRETT führen zu der Formel  $H = m \cdot W^n$ , wo  $H$  die Sorptionswärme,  $W$  die sorbierte Dampfmenge ist. Zu einem analogen Ausdruck sind andere Forscher bei ähnlichen Verss. gekommen. Mit  $H = 13,3 \cdot W^{0,340}$  kann man die Daten gut wiedergeben. Der Exponent ist auffallend klein, doch führt die Gleichung für den Fall des Gleichgewichts fast zu dem richtigen Wert der Verdampfungswärme des  $W$ . Die erste (sehr hohe) Sorptionswärme wird diskutiert. Vielleicht liegt Diffusion des  $W$  in das Gold vor; ab 400° diffundiert  $W$ -Dampf merklich durch Au. Die erste Sorptionswärme ist auch von HAM (unveröffentlicht) sehr hoch gefunden worden. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4006—09. Okt. 1933. Pennsylv., State Coll., Exper. Station of the School of Mineral Ind.)

W. A. ROTH.

**R. Burstein, P. Lewin und S. Petrow**, *Aktivierete Adsorption von Gasen an Kohle.* (Vgl. C. 1933. II. 1323.) Zwischen —183 u. +100° zeigt Pt in Kohle keine katalyt. Wrkg. auf die Adsorption von  $\text{H}_2$ . Die stärkere Adsorption an der platinieren Kohle gegenüber der nichtplatinieren wird hier durch die Adsorption an Pt bedingt u. ist dem Pt-Geh. proportional. — Zwischen 300 u. 800° nimmt die adsorbierte  $\text{H}_2$ -Menge mit der Temp. zu; die Adsorptionsgeschwindigkeit ist bei 300° an der platinieren Kohle größer als an der nichtplatinieren. Die beobachtete Abhängigkeit der Adsorption vom Druck u. von der Zeit deuten Vff. so: Der adsorbierte  $\text{H}_2$  dissoziiert an gewissen Stellen der Kohleoberfläche bzw. an den Pt-Zentren in die Atome u. diese diffundieren langsam längs der Kohlenoberfläche an weniger akt. Stellen. Bei 800° verschwindet der Unterschied der Adsorptionsgeschwindigkeiten. — Die Adsorption von CO ist an platinierter Kohle ebenfalls größer u. ähnlich bedingt; sie nimmt aber zwischen 400 u. 800° ab. Bei  $\text{C}_2\text{H}_4$  u.  $\text{C}_2\text{H}_6$  wird die Einstellung des Adsorptiongleichgewichts durch Pt beschleunigt. Bei  $\text{N}_2$  läßt sich kein Einfluß des Pt feststellen. (Physik. Z. Sowjetunion 4. 197—211. 1933. Moskau, Karpow-Inst. f. physik. Chem.) ZEISE.

**Nathalie Bach und I. Lewitin**, *Über den Mechanismus der Kohleaktivierung.*

An natürlichem Ceylongraphit, natürlichem Alibergraphit, Retortengraphit u. Elektrodengraphit wurden nach Aktivierung bei 1000° im CO<sub>2</sub>-Strom Adsorptionsvers. mit Krystallviolett u. Phenol ausgeführt. — Es zeigte sich, daß das Adsorptionsvermögen des Retorten- u. Elektrodengraphits mit zunehmendem Abbrand wächst, während es bei den natürlichen Graphiten mit zunehmendem Abbrand abnimmt. Dieser Abnahme des Adsorptionsvermögens entspricht eine Abnahme der Stabilität der Graphitsuspensionen. Äußerlich werden die künstlichen Graphite mit zunehmendem Abbrande lockerer u. schwärzer, während die natürlichen immer glänzender u. glatter erscheinen, immer größere Teilchen bilden, die scheinbar zusammenkleben. — Durch Projektion des Flächeninhalts der Teilchen wurden die Krystalldimensionen bestimmt, wobei es sich ergab, daß bei der Aktivierung die Dicke der Teilchen um das zwei- bis dreifache, ihre Oberfläche dagegen um das achtfache zunahm. — Mikrophotograph. Aufnahmen zeigten, daß während des Abbrandes infolge der Verbrennung der kleineren Krystalle glattere Oberflächen u. einfachere Krystallformen entstehen. — Auf Grund der Ergebnisse kommen Vff. zu dem Schluß, daß der Aktivierungsprozeß im wesentlichen nicht auf dem Abbrande der Kohlenstoffkrystalle beruht, sondern auf der Verbrennung der die Elementarkrystalle bedeckenden organ. Verbb. u. damit auf der Freilegung der Elementarkrystalle. (Kolloid-Z. 64. 22—30. Juli 1933. Moskau, Karpow-Inst. f. physikal. Chemie.)

GURIAN.

F. E. Bartell und H. J. Osterhof, *Adhäsionsspannung. Verdrängungsdruckmethode.* (Vgl. C. 1933. II. 1981.) Die Verdrängungsdruckmethode zur Messung der Adhäsionsspannung wird ausführlich beschrieben. — Benetzungsvers. an Kohlenruß, Ultramarinblau, Preußischblau u. verschiedenen organ. Fl. ergaben, daß Kohle ausschließlich in die organ. Phase ging, Ultramarinblau sich nach kurzem Schütteln in der wss. Phase befand, während Preußischblau keine ausgesprochene selektive Benetzung zeigte. — Weitere Vers. wurden an Lampenruß (Germantown) nach Entfettung u. Trocknen bei 1200° u. Kieselsäure („Tripoli“, 99,15% SiO<sub>2</sub>) nach Behandlung mit HCl, Auswaschen mit W. u. Trocknen ebenfalls bei 1200° ausgeführt. Als Fl. dienten CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, Toluol, Bzl., Chlf., Dekalin, Nitrobenzol, Tetralin, Anilin, mehrere Essigsäureester u. Amyl-, Benzyl- u. Isobutylalkohol. Die gefundenen Adhäsionsspannungswerte werden wiedergegeben. Ihre Reihenfolge für Kieselsäure ist derjenigen für Kohle entgegengesetzt. Die Summe der Adhäsionsspannungen jeder der untersuchten Fl. gegen Kieselsäure u. Kohle ist prakt. konstant. — Aus dem Verdrängungsdruck Bzl.-Luft wurden die Porenradien für Kieselsäure zu  $2,1 \cdot 10^{-4}$  u. für Kohle zu  $9,3 \cdot 10^{-5}$  cm berechnet. (J. physic. Chem. 37. 543—52. Mai 1933. Ann Arbor, Michigan, Chem. Abt. d. Univ.)

GURIAN.

## B. Anorganische Chemie.

O. Hönigschmid, *Revision des Atomgewichtes des Tellurs.* II. Mitt. *Synthese des Silbertellurids.* (I. vgl. C. 1933. II. 684.) Ag<sub>2</sub>Te löst leicht überschüssiges Te, das sich schwer entfernen läßt, weil Ag<sub>2</sub>Te schon unter dem F. Te abgibt. Die Synthese gelingt, wenn man mit wenig mehr als der genügenden Menge Te-Dampf im N<sub>2</sub>-Strom bei ca. 480° arbeitet. Die Tellurierung verläuft langsam. Das überschüssige Te wird im Hochvakuum bei 500—600° langsam abgegeben. Das Te war nach dem Funkenpektrum (W. GERLACH) frei von fremden Elementen, der verwendete Stickstoff sauerstofffrei. Das Ag wird im H<sub>2</sub>-Strom zu einem Regulus zusammengesmolzen. Reines Ag<sub>2</sub>Te gibt bei 620° im Hochvakuum noch kein Te ab. Aufeinanderfolgende Nachtellurierungen u. Erhitzen im Hochvakuum liefern bis auf wenige Hundert mg ident. Gewichte. D. des synthet. Ag<sub>2</sub>Te = 8,49. Als Mittel aus 5 Vers.-Reihen folgt Te = 127,609, während die Tellurbromidanalyse 127,61 ergeben hatte. (Z. anorg.-allg. Chem. 214. 281—88. 7/10. 1933. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss.)

W. A. ROTH.

Maurice Woodhead und Robert Whytlaw-Gray, *Ein Vergleich der Dichten von Kohlenoxyd und Sauerstoff, und das Atomgewicht des Kohlenstoffs.* Nach ASTON liegt das At.-Gew. von C zwischen 12,0010 u. 12,0023, nach chem. u. physikal.-chem. Methoden zwischen 11,996 u. 12,008; aus älteren Daten für die D. von CO leiten Vff. 12,008—12,011 ab. Sie vervollkommen die Mikrowaage aus Quarz (vgl. At.-Gew. von Xe, C. 1932. II. 189), indem sie die Oberfläche der beiden Kugeln genau gleich machen, durch Vermehrung des Gewichtes der einen bei verschiedenen Drucken messen, die Temp. noch konstanter halten u. nicht nur für die Kompression der einen Kugel korri-

gieren, sondern auch für die dadurch herbeigeführte Verlagerung des Schwerpunktes; Länge der Waagebalken 10 cm, Vol. der Hohlkugel 8 ccm, Druckablesung auf 0,01 mm. Beide Gase werden auf verschiedene Weisen hergestellt u. gereinigt; aber die Zahlen sind ident. „Apiezon“-Fett wird empfohlen, da es weniger Dämpfe abgibt als die anderen Halfnetze. Aus den verschiedenen Versuchsreihen mit variierten Drucken bei 0 u. 20° ergibt sich für den Druck Null das Verhältnis der DD. von CO: O<sub>2</sub> zu 0,87533—0,87537 und das Mol.-Gew. von CO zu 28,010—28,011, also  $C = 12,011$ , das Normalitergewicht von CO zu 1,25024 g (RAYLEIGH 1,25027, MOLES u. Mitarbeiter 1,25011 g).  $(1 + \lambda)$  ist für CO bei 20° = 1,00020. Aus anderen Daten leiten Vff. 1,00035 ab, wodurch  $C = 12,009$  wird. Aus fremden Zahlen für die DD. von N<sub>2</sub> u. CO (1,25046 bzw. 1,25020 g bei 0° u. 760 mm, für  $[1 + \lambda]$  korrigiert) folgt ebenfalls  $C = 12,011$ . Alsdann müßte Kohlenstoff 1% C<sup>13</sup> enthalten, was mit neueren Beobachtungen an Bandenspektren zusammengeht. (J. chem. Soc. London 1933. 846—54. Juli 1933. Leeds, Univ.)

W. A. ROTH.

W. S. Frost, J. C. Cothran und A. W. Browne, *Ammoniumtrinitrid*. Es wurde die Löslichkeit von NH<sub>4</sub>·N<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>·OH, A. u. anderen Lösungsmm. qualitativ u. quantitativ untersucht. Die D. beträgt 1,3459 (20°). Es wurden weiter die D.D. verschiedener gesätt. Lsgg. u. die Dampfspannung des reinen NH<sub>4</sub>·N<sub>3</sub> bei Temp. zwischen 15° u. 134° ermittelt. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3516—18. Sept. 1933. Ithaca, N. Y.)

HOPPE.

A. Ferrari und R. Curti, *Chemische und kristallographische Untersuchungen über die Nickelnitrite zweiwertiger Metalle*. (Vgl. C. 1932. I. 2003. 2544.) Bei Nacharbeitung der Verss. von MOUSSERON u. CARITEAU (C. 1933. I. 753) bestätigen Vff. die Existenz von Ba<sub>2</sub>[Ni(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] u. Sr<sub>2</sub>[Ni(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>], nicht aber diejenige von Ca<sub>2</sub>[Ni(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] u. gemischten Erdalkalinnickelnitriten. Neu dargestellt wird Pb<sub>2</sub>[Ni(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]·6 H<sub>2</sub>O aus Lsg. von Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> u. Ni(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> beim Verdunsten, gelbe kristalline Krusten. Die kristallograph. Unters. der Verb. ergibt bei 4 Moll. im Elementarwürfel folgende Werte: Ba<sub>2</sub>[Ni(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]  $a = 10,67 \text{ \AA}$ , D. 3,332; Sr<sub>2</sub>[Ni(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]  $a = 10,54 \text{ \AA}$ , D. 2,892; Pb<sub>2</sub>[Ni(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]  $a = 10,55 \text{ \AA}$ , D. 4,234. Die Gitterstruktur läßt sich aus derjenigen der Cobaltinitrite einwertiger Metalle (C. 1933. II. 33) ableiten durch Herausnahme der in der Mitte der Seitenkanten u. im Zentrum des Würfels befindlichen Schwermetallatome. (Gazz. chim. ital. 63. 499—506. Juli 1933. Mailand, Univ., Inst. f. allg. u. physikal. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

A. Ferrari und C. Colla, *Iridionitrite von Ammonium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Thallium und Barium*. Aus Ir(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> u. den entsprechenden Nitriten werden Iridionitrite dargestellt, darunter neu die des Rb, Cs, Tl u. Ba. Die kub. Gitterstruktur entspricht der des K<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] (C. 1933. II. 33), wobei im Falle des Ba je 2 Alkaliatome durch 1 Ba-Atom ersetzt werden; alle untersuchten Verb. sind isomorph. Die kristallograph. Unters. ergibt: (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Ir(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]  $a = 10,73 \text{ \AA}$ , D. 2,812; K<sub>3</sub>[Ir(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]  $a = 10,57 \text{ \AA}$ , D. 3,297; Rb<sub>3</sub>[Ir(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]  $a = 10,77 \text{ \AA}$ , D. 3,856; Cs<sub>3</sub>[Ir(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]  $a = 11,17 \text{ \AA}$ , D. 4,134; Tl<sub>3</sub>[Ir(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]  $a = 10,73 \text{ \AA}$ , D. 5,817; Ba<sub>3</sub>[Ir(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]  $a = 10,60 \text{ \AA}$ . Wenn Ggw. von Cl' bei der Darst. vermieden wird, sind die Verb. rein weiß, nur die Tl-Verb. etwas gelblich; sie sind unl. auch in konz. Mineralsäuren außer in h. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Tl-Verb. nach Zusatz von HNO<sub>3</sub>). Die Darst. der Na-Verb. ist dadurch erschwert, daß sie ll. in W. u. A. ist. (Gazz. chim. ital. 63. 507—13. Juli 1933. Mailand, Univ., Inst. f. allg. u. physik. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

A. Ferrari und C. Colla, *Rhodiumnitrite von Ammonium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Thallium, Barium und Blei*. (Vgl. vorst. Ref.) Ausgehend von Rh<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> bzw. Na<sub>3</sub>[Rh(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] stellen Vff. die Rhodiumnitrite von NH<sub>4</sub>, K, Rb, Cs, Tl, Ba u. Pb dar u. bestimmen deren Kristallstruktur, die derjenigen des K<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] (C. 1933. II. 33) entspricht, wobei im Falle der Ba- u. Pb- Verb. nur die Hälfte der dem K entsprechenden Atomen besetzt ist. Die Verb. sind sämtlich isomorph. Die Dimensionen u. DD. sind: (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Rh(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]  $a = 10,91 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , D. 2,214; K<sub>3</sub>[Rh(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]  $a = 10,63 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , D. 2,744; Rb<sub>3</sub>[Rh(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]  $a = 10,83 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , D. 3,321; Cs<sub>3</sub>[Rh(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]  $a = 11,30 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , D. 3,357; Tl<sub>3</sub>[Rh(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]  $a = 10,91 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , D. 5,073; Ba<sub>3</sub>[Rh(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]  $a = 10,70 \text{ \AA}$ , Pb<sub>3</sub>[Rh(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]  $a = 10,53 \text{ \AA}$ . Außer dem gelben, in verd. Mineralsäuren unl. Tl<sub>3</sub>[Rh(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] sind alle Verb. bei Abwesenheit von Cl' weiß, die Pb-Verb. ist weniger l. als die Ba-Verb. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 18. 45—52. 1933. Mailand, Univ., Inst. f. allg. u. physik. Chemie.) R. K. MÜ.

Don M. Yost und Albert L. Kaye, *Ein Versuch zur Herstellung eines Xenonchlorids oder -fluorids*. (Vgl. ANTROPOFF, C. 1932. II. 2161.) Vff. benutzen bei ihren

Verss. X in Mischung mit Cl u. F. Eine Quarzröhre mit einem Gemisch von X (70 mm) u. Cl (225 mm) wurde mit dem Licht einer Hg-Dampflampe u. eines Lichtbogens 12 Stdn. lang bestrahlt. Eine Druckänderung war nicht festzustellen. Nach Kondensation des Gasgemisches mit fl. Luft beobachtete man eine geringe Menge einer roten Fl., deren Farbe kurz nach dem Entfernen der fl. Luft verschwand. Die Mischung wurde dann in eine mit W-Elektroden versehene Birne gebracht u. ein Lichtbogen erzeugt. Nach Kondensierung mit fl. Luft war eine größere Menge der roten Fl. festzustellen. Die Unters. ergab, daß es sich hierbei um eine gefärbte Modifikation von HCl handelt, die GIAUQUE bereits beschrieben hat (C. 1928. I. 1508). Es ergab sich kein Anhaltspunkt für das Vorhandensein von XCl. Auch die mit X u. F in ähnlicher Weise durchgeführten Verss. ergaben ebenfalls negative Resultate, womit natürlich nicht gesagt ist, daß das Flucid nicht existenzfähig ist. N u. F verbinden sich auch nicht direkt im Lichtbogen, trotzdem läßt sich indirekt NF<sub>3</sub>, eine sehr feste Verb., darstellen. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3890—92. Sept. 1933. Pasadena, Californien.) HOPPE.

**Harold Simmons Booth und Abe R. Bozarth, Phosphorfluorchloride.** Bei der Behandlung von PCl<sub>3</sub> mit SbF<sub>3</sub> in Ggw. von SbCl<sub>5</sub> entsteht hauptsächlich PF<sub>3</sub> u. daneben zwei bisher unbekannte Gase, PF<sub>2</sub>Cl (Kp. —48°, F. —166°) u. PFCl<sub>2</sub>, dessen Kp. wenig unter Zimmertemp. liegt. Diese beiden Verb. sind sowohl in gasförmigen als auch fl. Zustand farblos u. rauchen an der Luft. Gute Ausbeuten erhält man, wenn man 450 Teile PCl<sub>3</sub> u. 10 Teile SbCl<sub>5</sub> mischt u. unter starkem Rühren sublimiertes SbF<sub>3</sub> bei Zimmertemp. langsam zufügt. Bessere Ausbeuten erzielt man durch Umsetzen von PCl<sub>3</sub> mit PF<sub>3</sub>. Man läßt zu diesem Zweck ein äquimolekulares Gasgemisch von PCl<sub>3</sub> u. PF<sub>3</sub> durch ein mit Porzellanstückchen gefülltes Glasrohr streichen, das elektr. auf 200° erhitzt wird. 50% des Gemisches werden umgesetzt in PF<sub>2</sub>Cl u. PFCl<sub>2</sub>. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3890. Sept. 1933. Cleveland, Ohio.) HOPPE.

**L. Hackspill, Neuere Untersuchungen über Borate und Bor.** Zusammenfassender Vortrag. (Helv. chim. Acta 16. 1099—1118. 2/10. 1933. Paris, Sorbonne.) GÜNTHER.

**M. A. Besborodov, Das Verhalten von Natriumcarbonat bei isothermischer Erhitzung.** Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wird teils allein, teils gemischt mit gepulvertem Glas, in Pt- u. Porzellantiegeln kürzere Zeit erhitzt. Der Gewichtsverlust, der während der Erhitzung eintritt, ist auf Freiwerden von CO<sub>2</sub> zurückzuführen. Er hängt ab von der Tiefe der Tiegel füllung, der Temp. u. der Erhitzungszeit. Im Pt-Tiegel überschreitet der Gewichtsverlust nicht 1,57% in 3 Stdn. bei 1000°; bei 800° beträgt der Verlust ca. 0,2%. Im Porzellantiegel ist der Verlust viel höher, da Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit den Tiegelwänden reagiert. Die Ggw. von Glaspulver beeinflusst die Rk. bei 800° kaum, bei 1000° erreicht der CO<sub>2</sub>-Verlust sowohl im Pt-Tiegel als auch im Porzellantiegel den theoret. Wert. (J. Soc. Glass Technol. 17. Nr. 65. Trans. 9—21. März 1933. Leningrad, Chem.-Technolog. Inst., Glas-Labor.) RÖLL.

**F. Čüta, Oxydation von Thallo- zu Thallsalzen und Reduktion von Thallsalzen durch Natriumarsenit.** Vf. stellt TI<sup>••</sup> her durch Oxydation von reinem TI<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mittels Br-W. Die Rk. ist quantitativ. Thallsalze sind im Überschuß von HCl u. HBr auch in der Hitze beständig infolge Komplexbldg. TI<sup>••</sup> + 4Cl' ⇌ TI<sub>4</sub>Cl', während mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Überchlorsäure teilweise Thallosalz zurückgebildet wird. Die Red. des Thallsalzes mittels Na-Arsenit in saurem Medium führt bei Anwesenheit von HCl u. HBr zu befriedigenden Resultaten, nicht aber in Ggw. von Phosphorsäure, Schwefelsäure, Überchlorsäure, deren zers. Wrkg. jedoch durch Zugabe von Chloralkali aufgehoben wird. In der Praxis empfiehlt sich Titration — das entstandene Thallosalz wird durch NaJ ausgefällt u. der Arsenitüberschuß mit Jod zurücktitriert — in alkal. Medium, indem man die neutrale Thallsalzlsg. in alkal. Arsenitlsg. einlaufen läßt. Der Fehler beträgt ca. 0,2%. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 5. 287—301. Juli/Aug. 1933. Prag, Analyt. Inst. an d. Ecole Politechn.) GÜNTHER.

**Crawford F. Failey, Die Löslichkeit von Thallojodat in Lösungen von Natrium-mellitat.** Vf. bestimmte, als Beitrag zur Kenntnis der vielwertigen Ionen, konduktometr. die pH-Änderung einer Mellitsäurelsg. bei sukzessiver Zugabe von einem Äquivalent Alkali; der erhaltene pH-Verlauf ähnelt sehr dem für Proteine geltenden, analogen Verlauf. Ferner wurde die Löslichkeit von Thallojodat in Lsgg., welche nur Mellitsäure oder außer dieser noch NaCl bzw. NaOH, NaNO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in verschiedenen Mengen enthielten. Die Löslichkeit von Thallojodat ist bei Ggw. von Na-Mellitat überraschend groß. Es war zu erwarten, daß die Anwesenheit eines dritten Salzes, entsprechend der Änderung des elektr. Feldes um die sechswertigen

Ionen, eine Verminderung der Löslichkeit herbeiführt, was durch die Vers. auch bestätigt wurde. Es wurde festgestellt, daß der Aktivitätskoeff. des Thallojodats bei Zugabe der genannten Elektrolyte zu den Na-Mellitatlsgg. erst sinkt, bei höherer Konz. des Elektrolytzusatzes aber wieder steigt. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 3112—16 Aug. 1933. New York City, Departm. of Biological Chem., Columbia Univ.) JUZA.

J. B. Chloupek, V. Z. Daneš und B. A. Danešova, *Die Löslichkeit von Calciumjodat in Wasser und in wässrigen Lösungen einiger Elektrolyte*. Die Löslichkeit von Calciumjodat bei 25° in W. u. wss. Lsgg. von  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  u.  $\text{MgSO}_4$  wird gemessen. (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **5**. 339—42. Juli/Aug. 1933. Prag, Tschech. Techn. Hochsch., Inst. f. Physikal. Chem.) GÜNTHER.

Samuel J. Kiehl und Henry B. Hardt, *Beobachtungen beim Glühen von Magnesiumammoniumphosphat*. VIII. (VII. vgl. C. 1933. II. 324.) Beim Veraschen von  $\text{MgNH}_4\cdot\text{PO}_4$ -Ndd., wie man sie bei der Best. von Mg oder P erhält, beobachtet man eine Luminescenz u. nach Beendigung des Prozesses findet man sehr häufig im weißen Rückstand dunkle Einschlüsse. Vff. untersuchten diese Erscheinungen u. stellten fest, daß die Luminescenz des  $\text{MgNH}_4\cdot\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{MgNH}_4\cdot\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  der Temp.-Steigerung zuzuschreiben ist, die durch die große Wärmemenge bei der Umwandlung des amorphen in das kristallisierte  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  verursacht wird. Das Vorhandensein der dunklen Einschlüsse führen Vff. darauf zurück, daß  $\text{MgNH}_4\cdot\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zu Beginn der Erhitzung, wenn es Krystallwasser verliert, die Eig. besitzt, gewisse gasartige organ. Substanzen, sofern solche vorhanden sind, fest zu binden, die sich später zers. u. Graphit-C hinterlassen. (J. Amer. chem. Soc. **55**. 3555—60. Sept. 1933. New York.) HOPPE.

Elmer Ely Jukkola, *The preparation and properties of some of the rare earth metals*. Urbana: Univ. of Illinois 1933. (6 S.) pap., 0.25.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

Alfred Treibs und Hermann Steinmetz, *Über das Vorkommen von Anthrachinonfarbstoffen im Mineralreich (Graebelit)*. An Bruchflächen von Gesteinsstücken aus Blöcken von Schieferton, die im Bergbau von Ölsnitz in Sachsen 291 m unter Tage an einer Verwerfungsgrenze von Rotliegendem u. Carbon gesammelt waren, fand sich in sehr wechselnder Menge ein ziegelroter Anflug, der in Chlf. gel. u. dann aus anderen organ. Lösungsm. umkrystallisiert wurde. Alles in allem wurden 14 mg kristallisiertes Material isoliert, das sehr wahrscheinlich zur Anthrachinonreihe gehört. Das organ. Mineral wurde nach einem Klassiker der Anthracenreihe Graebelit genannt. Hauptsächlich durch spektr. Unterss. wurde ermittelt, daß der Graebelit in der Hauptsache aus einem Farbstoff, Graebelit a, F. um 250°, besteht, aber mindestens einen zweiten beigemengt enthält, der als Graebelit b geführt wird. Die mit  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$  der n. Einwaage ausgeführte Mikroanalyse ergab für Graebelit a die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$  oder  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_8$ , es handelt sich bei ihm also wahrscheinlich um ein Oxyanthrachinonderiv. mit einer Seitenkette von 3 oder 4 C-Atomen. Die Farbstoffe lassen sich mit Hydro-sulfit verküpfen, die Leukoverbb. mit Luft reoxydieren. Ausfärbungen mit verschiedenen Beizen auf Wolle wurden dargestellt. Aus dem Sublimationsprod. wurde mit alkal. Silberlsg. ein kristallisiertes Ag-Salz erhalten. In gleicher Weise entstehen auch Ag-Salze von Polyoxyanthrachinonen, von denen das Ag-Salz des Alizarinhexacyanins (1,2,4,5,7,8-Hexaoxyanthrachinons),  $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_8\text{Ag}_4$ , dunkelblaue Nadelchen, dargestellt wurde. Die aus Graebelit a einer bestimmten Gesteinsprobe durch Sublimation im Hochvakuum in einer Ausbeute von 3 mg erhaltenen orangeroten Nadelchen vom F. 245° sind ein noch unbekanntes Hexaoxyanthrachinon,  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_8$ , wie insbesondere auch der Vergleich seines Absorptionsspektrums in A., Pyridin,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{B}(\text{OH})_3$ ,  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH u. seines Fluoreszenzspektrums in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{B}(\text{OH})_3$  mit den entsprechenden Spektren von durch Sublimation im Hochvakuum gereinigten Polyoxyanthrachinonen, des Alizarinpentacyanins (1,2,4,5,8-Pentaoxyanthrachinons), sowie der 3 bekannten Hexaoxyanthrachinone Anthracenblau WR (1,2,4,5,6,8-Hexaoxyanthrachinon), Alizarinhexacyanin u. Rufigallussäure (1,2,3,5,6,7-Hexaoxyanthrachinon) zeigt. — Bei den von MEEK u. WATSON (J. chem. Soc. London **109** [1916]. 544; **111** [1917]. 969) spektr. gemessenen Oxyanthrachinonen handelte es sich vielleicht um Gemische. (Liebigs Ann. Chem. **506**. 171—95. 16/10. 1933. München, Techn. Hochsch.) BEHRLE.

**Hendrik Romeyn jr.**, *Indium und Scandium im Pegmatit*. Im Pegmatitgestein im westlichen Utah wurde In u. Sc gefunden. Analysen von Durchschnittsproben ergaben 1,0—2,8% In u. 0,5—1,2% Sc. Es ist interessant, daß diese Metalle nicht in Verb. mit Zn vorkommen. Die Hauptminerale sind Cordierit, Actinolit, Antigorit, Calcit u. Molybdänglanz. Wahrscheinlich ist ein Teil des Al im Cordierit durch In ersetzt. Die Form, in der das Sc vorkommt, ist bis jetzt noch nicht bestimmt worden. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3899—3900. Sept. 1933. Salt Lake City, Utah.) HOPPE.

**O. Lüning und K. Brohm**, *Alkali-alkalisches Grundwasser aus der Kreideformation*. Analysenergebnisse solcher alkalibicarbonathaltiger Wasser, deren relativ hoher Jodgeh. (bis zu 20  $\gamma$ /l) auf Entstehung aus Seepflanzen hinweist. (Z. Unters. Lebensmittel 66. 365—68. Sept. 1933. Braunschweig, Staatl. Lebensmitteluntersuchungsanstalt an der Techn. Hochschule.) GROSZFELD.

[russ.] **Nikolai Ignatjewitsch Switalski**, *Kursus der Erzlagerstätten*. Teil I. Die magmatischen Lagerstätten. Leningrad-Moskau-Nowossibirsk: Gorno-geol.-neft. isdat. 1933. (III. 367 S.) Rbl. 5.50.

## D. Organische Chemie.

**Austin M. Patterson**, *Endgültiger Bericht der Kommission für die Reform der Nomenklatur der organischen Chemie*. Die in Lüttich (14.—20/9. 1930) von der Kommission der internationalen Union aufgestellten Regeln (vgl. C. 1931. II. 1549; 1932. I. 932) werden mitgeteilt u. ausführlich kommentiert. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3905—25. Okt. 1933. Yellow Springs [O.], Antioch Coll.) BEHRLE.

**H. D. K. Drew**, *Die ebenen Formen von großen Kohlenstoffringen*. Vf. erörtert die Möglichkeit einer ebenen Anordnung gesätt. hochgliedriger Ringsysteme an Stelle der räumlichen Konfiguration. Es lassen sich regelmäßige Vielecke mit einspringenden Ecken konstruieren, deren Winkel ungefähr gleich dem natürlichen Valenzwinkel des Kohlenstoffs sind. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. 538—40. 30/6. 1933.) KALT.

**G. B. Bonino**, *Über einen möglichen Mechanismus der Racemisierung und der Waldenschen Umkehr*. Vf. glaubt, daß die von FERMI berechnete Möglichkeit der 2 spiegelbildlichen Stellungen des N-Atoms in der NH<sub>2</sub>-Pyramide auf die Verbb. vom Typus H-C-X<sub>2</sub> ausgedehnt werden kann u. daß so eine Erklärung für die Racemisierung u. für die WALDENSEHE Umkehr möglich sein könnte. (Gazz. chim. ital. 63. 448—52. Juni 1933. Bologna, Allgem. chem. Inst. d. Univ.) SCHNURMANN.

**Thomas H. Vaughn, R. J. Spahr und J. A. Nieuwland**, *Schmelzpunktkurven von einigen Alkyl- und Acetylen-Quecksilberderivaten*. Zu den untersuchten Verbb. vgl. C. 1933. II. 1010 u. 2380. In den Gruppen der n-Dialkyl-Quecksilber- u. den n-Bisalkyl-Quecksilber-Acetylide haben die Verbb. mit gleicher C-Zahl in der Alkylgruppe eine fast konstante Differenz der FF. von ca. 29°. Die Bisalkyl-Quecksilber-acetylide werden bis zum n-Decylglied hergestellt. Der ganz ähnliche Verlauf der F.-Kurven bleibt. Die Alkyl-Quecksilberhalide werden in sehr verd. alkoh. KOH-Lsgg. u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> eingeleitet. n-Propanol ist ein gutes Lösungsm. zum Umkrystallisieren. Die FF. der Alkyl-Quecksilberbromide werden neu gemessen u. höher gefunden, als bisher angegeben (Methyl 161,1°, Äthyl 193,0°, n-Propyl 135,4°, n-Butyl 130,0°, n-Amyl 122,3°, n-Hexyl 122,1°, n-Heptyl 118,1°, n-Octyl 114,9°, n-Nonyl 111,8°, n-Decyl 111,2°; schwache, aber regelmäßige Alternation!). Die Herst. der höheren Alkohole u. der Alkyl-Quecksilberbromide wird beschrieben. FF. der neuen Bisalkyl-Quecksilberacetylide: n-Heptyl 95,9°, n-Oktyl 108,0°, n-Nonyl 98,4°, n-Decyl 110,7°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4206—09. Okt. 1933. Notre Dame, Indiana, Univ., Dptmt. of Chem.) W. A. ROTH.

**J. J. Leendertse, A. J. Tulleners und H. I. Waterman**, *Über das Verhalten der Pentene mit verzweigten Kohlenstoffketten gegen Chlorwasserstoff und Aluminiumchlorid bei niedriger Temperatur*. Bei der therm. W.-Abspaltung aus Amylalkohol bei 350—400° mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Katalysator entsteht mit 80% Ausbeute ein Gemisch von Isopropyläthen, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:CH:CH:CH<sub>2</sub> (I), Trimethyläthen, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:C:CH:CH<sub>2</sub> (II) u. asymmetr. Methyläthyläthen, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>:C:CH<sub>2</sub> (III). Bei der katalyt. Hydrierung entsteht



aus allen 3 Verbb. 2-Methylbutan. Verss., die Isomeren durch fraktionierte Dest. zu trennen, führten nicht zum Ziel. Eine gewisse Trennung gelang dagegen auf folgendem Weg: Das Gemisch wurde bei —80° mit HCl gesätt. I bleibt dabei unverändert, während

II u. III unter HCl-Anlagerung in das gleiche 2-Chlor-2-methylbutan (IV) übergehen. Durch fraktionierte Dest. kann man hieraus I rein erhalten. Seine physikal. Konstanten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein. Beim Stehen in verschlossenen Gefäßen verändert es sich auch in Ggw. von Na. An der Luft wurde Bldg. von Peroxyden beobachtet. Bei  $-80^{\circ}$  tritt mit  $\text{AlCl}_3$  nur in geringem Maße Polymerisation ein. Versetzt man mit Eis, so polymerisiert sich die M. stürm. zu einem hochmolekularen paraffinähnlichen Öl. Aus I bildet sich bei  $-80^{\circ}$  mit HCl bei Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  2-Methyl-3-chlorbutan,  $K_p_{80}$  25—27°,  $n_D^{20} = 1,4081$ ,  $d_4^{20} = 0,8685$ . — Die Trennung von II u. III gelang nicht vollständig. IV besitzt folgende Konstanten:  $K_p_{762}$  85,4 bis  $85,6^{\circ}$ ,  $d_4^{20} = 0,8658$ ,  $n_D^{20} = 1,4058$ . Aus IV kann durch HCl-Abspaltung bei der Dest. über  $\text{BaCl}_2$  u. Natronkalk bei 350—400° ein Gemisch von II u. III wieder erhalten werden. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52 ([4] 14). 515—24. 15/6. 1933. Delft, Lab. f. chem. Technol. d. Univ.)

KALTSCHMITT.

R. Ahlberg,  $\alpha$ -Thio-,  $\alpha$ -Thionyl- und  $\alpha$ -Sulfondibuttersäuren. I. Im Zusammenhang mit der Unters. der  $\alpha$ -Thionyl-dibuttersäure, von der 2 neue Isomere isoliert werden, wird die Synthese der  $\alpha$ -Thiodibuttersäure nach folgenden 3 Methoden neu durchgeführt:  $\alpha$ -Brombuttersäure wurde mit  $\text{Na}_2\text{S}$  umgesetzt u. die gebildete Thiodibuttersäure als Ba-Salz ausgefällt, das mit HCl in Ggw. von Ä. im Scheidetrichter zerlegt wurde. Weniger gut verläuft die Umsetzung des  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylesters mit  $\text{Na}_2\text{S}$ ; der Thioester,  $K_p_{755}$  283° korr., wird mit alkoh. Kali verseift. Schließlich wurde noch das Di-Na-Salz der  $\alpha$ -Mercaptobuttersäure mit  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester umgesetzt. Die nach dem 1. Verf. erhaltene äth. Lsg. der Säure wurde in wss. Lsg. übergeführt, aus der durch fraktionierte Krystallisation a) eine Säure vom F. 109,5 bis  $110^{\circ}$ , b) eine unreine, neue Form der  $\alpha$ -Thiodibuttersäure, c) eine Racemsäure (F. bis  $84^{\circ}$ ) isoliert wurden (Darst. der Thiodibuttersäure vgl. auch JÖNSSON, Diss. Lund 1929). Die Oxydation der Thiodibuttersäure mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu  $\alpha$ -Thionyl-dibuttersäure ergab folgendes: 1. Obiges Prod. b lieferte ein Oxydationsprod., das bei weiterer Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  ein Gemisch von ungefähr gleichviel meso- u. rac.- $\alpha$ -Sulfonyldibuttersäure gab (F. 156—158° bzw. 150—152°). Prod. b muß also eine 3. stereoisomere Form der  $\alpha$ -Thiodibuttersäure darstellen. 2. Mesothiodibuttersäure gab bei der Oxydation ein Gemisch einer in Ä. wl. Säure vom F. 119—120,5° (wahrscheinlich ident. mit der „Mesothionyl-dibuttersäure“ von JÖNSSON vom F. 102—103°) u. einer ll., schwer krystallisierenden, die sich leicht aus der wl. Säure bildet. Beide Säuren sind stereoisomer u. zwar ist die ll. eine 3. stereoisomere  $\alpha$ -Thionyl-dibuttersäure. Aus Mesothiodibuttersäure wurde außerdem noch eine in Ä. ll. 4. Form gebildet. 3. Ein Präparat der Mesothiodibuttersäure vom F. 107—108° gab nur (mit Bruicin spaltbare) „rac. Thionyl-dibuttersäure“ vom F. 129—130°, ident. 4. mit der aus rac. Thiodibuttersäure erhaltenen in Ä. wl. Säure vom F. 132—133° (JÖNSSON 130°).

II. Valenzrichtungen des Schwefelatoms. Die Annahme eines Tetraedermodells für 2-wertigen S erklärt das Vork. von 2 isomeren Formen von Sulfiden —  $\alpha$ -Thiodibuttersäure muß in 2 Meso- u. 2 rac. Formen vorkommen. Für 4-wertigen S erklärt sie nicht nur das Vork. von 2 isomeren Phenylsulfoxyden u. wenigstens 4 isomeren  $\alpha$ -Thionyl-dibuttersäuren, sondern auch das Auftreten akt. Sulfoxyde der Formel  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  (C. 1926. II. 2294). Die Oktaederform für 6-wertigen S bedingt das Vork. von 3 stereoisomeren (+)- $\alpha$ -Sulfondibuttersäuren (bisher 2 bekannt). Das Vork. von 4 stereoisomeren  $\alpha$ -Thionyl-dibuttersäuren braucht keineswegs zu beweisen, daß 4 isomere Thiodibuttersäuren wirklich vorkommen. Für eine Annahme, daß 4-wertiger S gleich Pt<sup>II</sup> die Valenzrichtungen überwiegend in derselben Ebene liegen hat, spricht möglicherweise das Verh. der Mesothiodibuttersäure bei der Oxydation, wobei zuweilen Konfigurationsänderung an einem der C-Atome eintritt. (Svensk kem. Tidskr. 44. 48—58. Örebro.)

HELLRIEGEL.

Eugen Müller und Helmut Disselhoff, Über die Einwirkung von Natrium auf aliphatische Diazoverbindungen. (Vorl. Mitt.) Beim Trocknen einer äth. Lsg. von  $\text{CH}_3\text{N}_2$  mit Na beobachteten Vff. lebhaftes Gasentw. u. schließlich völlige Entfärbung. Nach ARNDT (C. 1930. II. 1210) über die Gasphase bereitetes, alkohol- u. wasserfreies  $\text{CH}_3\text{N}_2$  gab mit Triphenylmethylnatrium einen Nd., der mit W. zers. einen Teil des angewandten  $\text{CH}_3\text{N}_2$  zurücklieferte. Isolierung der wahrscheinlich entstehenden Na-Verb. gelang nicht, da der äthertrockene Nd. unter  $\text{N}_2$  explodierte; dagegen reagierte er heftig mit Benzoylchlorid unter Bldg. einer Verb.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_2$ , die nicht mit Diazoacetophenon ident. ist. Diphenyldiazomethan reagierte mit Triphenylmethylnatrium ohne merkbliche Gasentw. unter Bldg. einer ätherlöslichen Verb., die bei der Zers. mit W. eine Verb.

$C_{32}H_{26}N_2$  ergab, die nicht mit Diphenylketazin ident. ist. In Analogie zu diesem Verb. der aliph. Diazoverbb. (vgl. HANTZSCH u. LEHMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 34 [1901]. 2522) reagiert auch *Phenylazid* mit Triphenylmethylnatrium unter Entfärbung. (Naturwiss. 21. 661. 8/9. 1933. Danzig-Langfuhr, Organ.-chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

CORTE.

**G. Bryant Bachman**, *Enthalogenisierung bromierter, aliphatischer Säuren. Brom- und Dibromolefine.* — Die Pyridinsalze von  $\alpha, \beta$ -Dibromfettsäuren zerfallen beim Erhitzen unter Bldg. von 1-Brom-1-olefinen u.  $\alpha$ -Bromolefinsäuren. Die letztere Rk. pflegt zu überwiegen. Dagegen geben  $\alpha, \alpha, \beta$ -Tribromfettsäuren in ausgezeichneter Ausbeute nur 1,1-Dibrom-1-olefine. (Der Rk.-Mechanismus bedarf noch der Aufklärung.) Die Rkk. eignen sich zur Darst. der angeführten Verb., 1-Brom-1-olefine können zur Darst. der n. Acetylene dienen. 1,1-Dibrom-1-olefine, besonders 1,1-Dibrompropen, absorbieren Luftsauerstoff u. nehmen dabei einen stechenden Geruch nach HBr an.

**Versuche.** *Hexanal:* Aus n-Amyl-Mg-Br mit o-Ameisensäureester.  $Kp_{.747}$  126 bis 128°;  $n_D^{20} = 1,4068$ ;  $D_{.4}^{20}$  0,8176. —  $\alpha$ -*Octensäure:* Aus dem vorigen mit Malonsäure in Ggw. von Pyridin.  $Kp_{.22}$  154° (korr.);  $n_D^{20} = 1,4587$ ;  $D_{.4}^{20}$  0,9807. *p-Bromphenacyl-ester:* F. 92,5°. —  $\alpha, \beta$ -*Dibromheptensäure:* Aus der ungesätt. Säure mit Br<sub>2</sub> in CS<sub>2</sub> (Sonnenlicht beschleunigt stark). F. 74,5°. — Die  $\alpha, \beta$ -*Dibromoctensäure* ist ein Öl. —  $\alpha$ -*Bromolefinsäuren:* Darst. s. o.  $\alpha$ -*Pentensäure:* F. 49–50°;  $Kp_{.15}$  122–124°.  $\alpha$ -*Hexensäure:* F. 37–38°;  $Kp_{.15}$  143–145°.  $\alpha$ -*Heptensäure:*  $Kp_{.15}$  153–156°.  $\alpha$ -*Octensäure:*  $Kp_{.15}$  165–167°.  $\alpha$ -*Nonensäure:*  $Kp_{.15}$  176–179°. —  $\alpha, \alpha, \beta$ -*Tribromfettsäuren:* Aus den  $\alpha$ -Bromolefinsäuren mit Br<sub>2</sub> in CS<sub>2</sub> im Sonnenlicht. *-valeriansäure:* F. 90,5–91°; *-capronsäure:* F. 102,5°; *-önanthsäure:* F. 72°. Die *-caprylsäure* u. die *-pelargonsäure* sind Öle. — 1,1-Dibromolefine: Aus den Tribromsäuren durch Erhitzen mit wss. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. — *-I-propen:*  $Kp_{.750}$  127,4°;  $D_{.20}^{20}$  1,9803;  $n_D^{20} = 1,5260$ . — *-I-buten:*  $Kp_{.22}$  53–55°;  $D_{.20}^{20}$  1,8348;  $n_D^{20} = 1,5168$ . — *-I-penten:*  $Kp_{.22}$  72–74°;  $D_{.20}^{20}$  1,7013;  $n_D^{20} = 1,5097$ . — *-I-hexen:*  $Kp_{.22}$  90–92°;  $D_{.20}^{20}$  1,6047;  $n_D^{20} = 1,5050$ . — *-I-hepten:*  $Kp_{.22}$  105–107°;  $D_{.20}^{20}$  1,5130;  $n_D^{20} = 1,5009$ . — *-I-octen:*  $Kp_{.22}$  120–122°;  $D_{.20}^{20} = 1,4448$ ;  $n_D^{20} = 1,4978$ . (J. Amer. chem. Soc. 55. 4279–84. Okt. 1933. Ohio State Univ.)

HEIMHOLD.

**Arthur W. Davidson** und **Wilbert Chappell**, *Weitere Untersuchungen über essig-saurer Acetalösungen.* In Ergänzung früherer Arbeiten (C. 1931. II. 218) wurde die Löslichkeit von Sr·(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> u. Ni·(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in reiner wasserfreier CH<sub>3</sub>·COOH in einem größeren Temp.-Bereich untersucht. Die Löslichkeit des Sr-Salzes liegt zwischen der des entsprechenden Ba- u. Ca-Salzes. Beim Ni·(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> schwankt sowohl die Löslichkeit in CH<sub>3</sub>·COOH bei 30° als auch die Zus. der fl. Phase im Gleichgewicht mit der Lsg. Dieses anomale Verb. wird auf die Anwesenheit kolloidaler Bestandteile zurückgeführt. Die Löslichkeit des Ni·(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> vermindert sich mit zunehmender Konz. von CH<sub>3</sub>·COO·NH<sub>4</sub>. Es gelang die Herst. zweier neuer Verb. Sr·(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> u. Ni·(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NH<sub>4</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·2 HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Die Abweichungen der Gefrierpunktserniedrigungskurven mehrerer Acetate in CH<sub>3</sub>·COOH von der Kurve einer idealen Lsg. werden diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3531–37. Sept. 1933. Lawrence, Kansas.)

HOPPE.

**Walther F. Goebel** und **Frank H. Babers**, *Derivate von Glucuronsäure. III. Die Synthese von Diacetylchlorglucuron.* (II. vgl. C. 1933. II. 1867.) Triacetylglucuron geht bei Behandlung mit Chlorwasserstoff u. Acetylchlorid in Diacetylchlorglucuron über, das ziemlich beständig ist u. für Synthesen von Glucuroniden u. Aldobionsäuren Verwendung finden soll.

**Versuche.** *Diacetylchlorglucuron*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>Cl. Triacetylglucuron wird in Acetylchlorid gel., mit HCl bei –70° gesätt. u. 2 Tage bei Raumtemp. aufbewahrt (Druckflasche!). Nach dem Abdest. des Acetylchlorids in Chlf. aufnehmen u. mit eiskalter 0,1-n. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. waschen. Der sirupöse Rückstand der Chlf.-Lsg. wird mit Ä. behandelt u. kristallisiert beim Animpfen. Ausbeute 83%. Umlösen aus Chlf.-Ä. F. 107,5–108,5° (korr.),  $[\alpha]_D^{25} = +95,5^\circ$  (Chlf.,  $c = 1,257$ ). — *Diacetylglucuron*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>. Aus der Chlorverb. in äth. Lsg. mit Silbercarbonat in Ggw. von Spuren W. Ausbeute 80%. Aus A. schnell umkristallisiert schm. es bei 130–131°. Isomerisiert sich in alkoh. Lsg., in W. tritt Zers. ein unter Bldg. von sauren Prodd.  $[\alpha]_D = +142,6^\circ$  (nach 2 Min.) → +75,8° (nach 25 Min.) in absol. CH<sub>3</sub>OH,  $c = 0,561$ . (J. biol. Chemistry 101. 173–77. Juni 1933. New York, ROCKEFELLER-Inst. für medizin. Forschung.)

ERLBACH.

Carl Niemann, Eugene Schoeffel und Karl Paul Link, *Substituierte Hydrazinderivate der Hexuronsäuren. Phenylhydrazin- und p-Bromphenylhydrazinderivate von d-Galakturonsäure und p-Bromphenylhydrazinderivate von d-Mannuronsäure*. Die Unters. der in der Natur weit verbreiteten Urnsäuren wird sehr erschwert durch das Fehlen wohldefinierter Derivv. Eine Literaturübersicht zeigt zudem, daß die Angaben über Isolierung u. Eig. von Hexuronsäureverb. stark voneinander abweichen. Vff. stellten daher eine Reihe substituierter Hydrazinderivv. von zwei Hexuronsäuren dar u. untersuchen diese auf ihre Eignung für deren Charakterisierung. — Allgemein sind die *Bariumsalze der Phenylhydrazone* swl. in allen Lösungsm., daher vorzüglich geeignet zur Isolierung der Urnsäuren, nicht aber für die Identifizierung. Sie schm. sehr hoch, u. die geringe Löslichkeit erschwert ihre Reinigung. Zweckmäßig führt man die Ba-Salze deshalb in die freien *Phenylhydrazone* oder ihre *Phenylhydrazinsalze* über, die ausgezeichnet kristallisieren u. sich durch Drehung u. F. leicht eindeutig bestimmen lassen. Zur Isolierung kleiner Mengen Hexuronsäure ist die Anwendung von *p-Bromphenylhydrazin* zu empfehlen, dessen Verb. noch günstigere Löslichkeitseigg. zeigen.

**Versuche.** Die verwendeten Phenylhydrazine müssen unbedingt unmittelbar vor dem Gebrauch frisch dest. oder umkristallisiert werden. Mannuron- u. Galakturonsäurepräparate waren nach bekannten Verf. dargestellt. — *Phenylhydrazon des Barium-d-galakturonats*,  $C_{24}H_{30}O_{12}N_4Ba$ . Aus Bariumgalakturonat mit Phenylhydrazin in essigsaurer, bariumacetathaltiger Lsg., aus dem Phenylhydrazinsalz (s. unten) durch Verseifen mit  $Ba(OH)_2$  in alkoh. Lsg. oder aus Bariumgalakturonat mit Phenylhydrazinhydrochlorid nach GOLDSCHMIDT u. ZERNER (C. 1913. I. 1012). Schwerer, gelber Nd., Ausbeute 53%. Verkohlt ohne zu schmelzen oder Gasentw. gegen  $250^\circ$ . — *Phenylhydrazon des Phenylhydrazin-d-galakturonats*,  $C_{18}H_{24}O_8N_4$  (vgl. OHLE u. BEREND, C. 1926. I. 2187). Aus Galakturonsäure u. Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. Hellgelbe Krystalle aus  $50\%$ ig. A. vom F.  $133-134^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} = -10,4^\circ$  ( $CH_3OH$ ,  $c = 1$ ). — *d-Galakturonsäurephenylhydrazon*,  $C_{12}H_{18}O_6N_2$ . Das Bariumsalz wird in alkoh. Lsg. mit n.  $H_2SO_4$  bei  $100^\circ$  verseift. Feine, gelbe Nadeln aus A.-W. vom F.  $140-141^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{22} = +1,0^\circ \pm 0,5^\circ$  ( $CH_3OH$ ,  $c = 1$ ). — *Phenylsazon des Phenylhydrazin-d-galakturonats*,  $C_{24}H_{28}O_8N_6$ . Darst. aus d-Galakturonsäure u. Phenylhydrazin in üblicher Weise. Das Umkristallisieren gelingt aus  $35\%$ ig. A., hellgelbe, semikristalline M. vom F.  $130-131^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{22} = +2,40^\circ \pm 0,5$  ( $CH_3OH$ ,  $c = 1$ ). — *Phenylsazon von Barium-d-galakturonat*,  $C_{36}H_{38}O_{10}N_8Ba$ . Aus dem vorigen mit Barytwasser. Schm. nicht bis  $250^\circ$ , verkohlt aber. — *p-Bromphenylhydrazon von Barium-d-galakturonat*,  $C_{24}H_{28}O_{12}N_4Br_2Ba$ . Wird in gleicher Weise dargestellt wie das Phenylhydrazinderiv. Die Ausbeute ist nach Verf. 2 quantitativ, nach 1 u. 3  $55\%$ . Gelber, nicht schm. Nd. — *p-Bromphenylhydrazon von p-Bromphenylhydrazin-d-galakturonat*,  $C_{18}H_{21}O_6N_4Br_2$  (vgl. OHLE u. BEREND). Die Verb. kann sowohl in der Kälte (Ausbeute  $36\%$ ) wie in der Wärme dargestellt werden (Ausbeute  $56\%$ ). Hellgelbe, sich zusammenballende Prismen aus  $70\%$ ig. A. vom F.  $145-146^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{22} = +9,0^\circ \pm 0,5$  ( $CH_3OH$ ,  $c = 0,7$ ). — *d-Galakturonsäure-p-bromphenylhydrazon*,  $C_{12}H_{15}O_6N_2Br$ . Krystalle aus  $50\%$ ig. A. vom F.  $150$  bis  $151^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{22} = +11,5^\circ - 3,0$  ( $CH_3OH$ ,  $c = 1,36$ ). — *p-Bromphenylhydrazon von d-Galakturonsäure-p-bromphenylhydrazid*,  $C_{18}H_{19}O_5N_4Br_2$ . d-Galakturonsäure wird mit salzsaurem p-Bromphenylhydrazin, Eg. u. Natriumacetat in  $50\%$ ig. Pyridin auf dem Dampfbad erhitzt. Mit W. ausfallen, mit  $95\%$ ig. A. auswaschen u. aus Pyridin-W. umfällen. Ausbeute  $23,7\%$ , F.  $174-175^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{22} = +17,7^\circ \pm 1,0$  (Pyridin,  $c = 0,8$ ). — *p-Bromphenylhydrazon von Barium-d-mannuronat*,  $C_{24}H_{28}O_{12}N_4Br_2Ba$ . Darst. wie bei dem Phenylhydrazinderiv. der Galakturonsäure oder aus dem p-Bromphenylhydrazon des d-Mannuronsäurelactons mit  $0,2$ -n.  $Ba(OH)_2$  in alkoh. Lsg. Gelber Nd. ohne F. bis  $250^\circ$ . — *p-Bromphenylhydrazon des d-Mannuronsäurelactons*,  $C_{12}H_{13}O_5N_2Br$ . Aus Mannuronsäurelacton mit p-Bromphenylhydrazinhydrochlorid u. Natriumacetat in wss. Lsg. in der Kälte. Weiße Krystalle aus  $40\%$ ig. A. vom F.  $160^\circ$ , Ausbeute  $59\%$ .  $[\alpha]_D^{22} = +64,5^\circ \pm 1,0$  ( $CH_3OH$ ,  $c = 2,3$ ). — *p-Bromphenylhydrazon von p-Bromphenylhydrazin-d-mannuronat*,  $C_{18}H_{21}O_6N_4Br_2$ . Aus dem vorigen mit p-Bromphenylhydrazin in  $40\%$ ig. A. auf dem Dampfbad. Farblose Krystalle aus  $40\%$ ig. A. vom F.  $143-144^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{22} = +48,5^\circ \pm 1,5$  ( $CH_3OH$ ,  $c = 1,4$ ). — *p-Bromphenylhydrazon von d-Mannuronsäure-p-bromphenylhydrazid*,  $C_{18}H_{19}O_5N_4Br_2$ . Aus d-Mannuronsäurelacton, p-Bromphenylhydrazinhydrochlorid u. Natriumacetat in wss. oder alkoh. essigsaurer Lsg. Gelbe Krystalle aus A. vom F.  $174-175^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{22} = +18,5^\circ \pm 1,0$  (Pyridin,  $c = 0,75$ ). Ausbeute 19 bzw.  $45\%$ . (J. biol. Chemistry 101. 337-58. Juni 1933. Madison, Wisc., Biochem. Lab. d. Abt. für Landw. Chemie.) ERLBACH.

**Pierre Thomas und C. Kalman**, *Wirkung verschiedener Zucker auf die Reaktion von Na-Molybdatlösungen*. Vff. stellen fest, daß die Änderung des  $p_H$ , die verschiedene Zucker an Boraxlsgg. hervorrufen, auch mit Na-Molybdatlsgg. stattfindet, u. zwar werden schwach saure Molybdatlsgg. durch Zusatz von Zucker saurer u. schwach alkal. Lsgg. alkalischer. Auch Polyalkohole wie Mannit verändern den  $p_H$  in der angegebenen Richtung. Die stärkste Wrkg. ruft Mannit hervor, dann folgen mit abnehmender Wrkg. Fructose, Xylose u. Galaktose. Der Nullpunkt, in dem keine der 4 Substanzen eine Wrkg. hervorruft, liegt bei  $p_H = 5,65$  der Na-Molybdatlsgg. Na-Molybdatlsg. ( $1/9$ -molar) von  $p_H = 5,5$  (eingestellt mit  $1/10$ -n. HCl) sinkt auf Zusatz von wss. Mannitlsg. ( $1/6$ -molar) auf  $p_H = 5,1$ ; Na-Molybdatlsg. von  $p_H = 5,8$  (eingestellt mit  $1/10$ -n. NaOH) steigt auf Zusatz von Mannit auf  $p_H = 7,2$ . Nach beiden Richtungen durchläuft die Wrkg. ein Maximum; Molybdatlsgg. in der Nähe von  $p_H = 5,65$  werden am stärksten verändert. Bei  $p_H = 3$  u.  $p_H = 8$  tendiert die Wrkg. gegen 0. — Da das Zusammenbringen von Zucker- u. Molybdatlsgg. unter  $p_H = 5,65$  H<sup>+</sup>, über  $p_H = 5,65$  aber OH<sup>-</sup> erzeugt, glauben Vff. nicht, daß die Bldg. von Molybdänsäureestern als Ursache der  $p_H$ -Verschiebungen anzusehen ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 197. 330—32. 24/7. 1933.)

DZIENGL.

**Venancio Deulofeu, M. L. Wolfrom, Pedro Cattaneo, C. C. Christman und L. W. Georges**, *Die Acetylierung von Galaktoseoxim*. Das früher beschriebene „ $\alpha$ -Hexaacetylgalaktoseoxim“ (WOLFROM, THOMPSON u. GEORGES, C. 1932. II. 3383) ist keine einheitliche Verb. Vielmehr entstehen bei der milden Acetylierung von Galaktoseoxim Pentaacetylgalaktosäurenitril (I), Hexaacetylaldehydogalaktoseoxim (II) u. ein drittes Hexaacetat des Galaktoseoxims (III). Eine Molekularverb. von I u. II oder Mischkrystalle stellen das erwähnte „ $\alpha$ -Acetat“ vor. Die Struktur von II steht dadurch fest, daß es durch Nachacetylieren des entsprechenden Pentaacetats zugänglich ist u. bei vorsichtigem Schmelzen in das acetylierte Galaktosäurenitril übergeht. III zeigt diese Rk. nicht u. verhält sich darin wie  $\beta$ -Hexaacetylglucoseoxim (vgl. WOLFROM u. THOMPSON, C. 1931. I. 2997). Da es ferner auch nicht in Spuren bei der Darst. von II entsteht, ist ihm eine Ringstruktur zuzuschreiben. Die Bldg. von I u. II ist eine Parallele zu der Rk.-Weise von Arabinoseoxim. Dieses liefert ausschließlich das Tetracetat des Arabonsäurenitrils; die Pentoseoxime führen also schon bei niedriger Temp. zu Rk.-Prodd., die Hexosen sonst erst in der Hitze bilden (vgl. WOHL, Ber. dtsh. chem. Ges. 26 [1893]. 730). Galaktoseoxim nimmt demnach eine Zwischenstellung zwischen Hexose- u. Pentoseoximen ein.

**Versuche. Acetylierung von Galaktoseoxim bei 25°**. Sie erfolgt mit Pyridin-Acetanhydrid. Eine wechselnde Menge von Hexaacetylaldehydogalaktoseoxim (F. 146°,  $[\alpha]_D^{24} = +23,6$  in Chlf.) kristallisiert direkt aus. Das Filtrat ergibt mit Eis-W. einen Nd., der neben etwas III hauptsächlich das „ $\alpha$ -Hexaacetylgalaktoseoxim“ enthält. Es ist durch Umkrystallisieren nicht zu zerlegen, eine teilweise Trennung gelingt durch Extraktion mit Ä., in dem II swl. ist. Die Ggw. von I wurde nach ZEMPLEN (C. 1926. II. 556) nachgewiesen, II bildet kaum Silbercyanid. Ein synthet. Gemisch von I u. II zeigte in Drehung, mkr. Aussehen u. Verh. beim Umkrystallisieren völlig gleiche Eigg. — I wurde dargestellt durch Acetylierung von Galaktoseoxim mit Pyridin-Acetanhydrid bei 110°. F. 138° aus A. — Aus den wss. Mutterlaugen wird durch Chlf. das Hexaacetat III, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>12</sub>N, extrahiert. Es ist II. in Chlf., Aceton, l. in Bzl., h. A., h. W., wl. in Ä., unl. in PÄe. Farblose, verwachsene Prismen aus Aceton-W. vom F. 106°,  $[\alpha]_D^{23} = -27,5^0$  (Chlf.,  $c = 3,995$ ). Beim Erhitzen über seinen F. zers. es sich ohne Entw. von Essigsäure oder Bldg. von Nitril. — *Acetylierung mit Natriumacetat-Acetanhydrid*. Galaktoseoxim wurde in das sd. Gemisch eingetragen u. das Gemisch mit Eis-W. zers. Der Krystall-Nd. ist Pentaacetylgalaktosäurenitril, das rein bei 138—139° schm. u.  $[\alpha]_D^{25} = +43,2^0$  (Chlf.,  $c = 4,06$ ) zeigt. Aus der wss. Lsg. wird nach teilweiser Neutralisation mit NaHCO<sub>3</sub> III isoliert durch Extraktion mit Chlf. — *Tetraacetylaldehydo-l-arabinoseoxim*, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>9</sub>N. Aus Tetraacetylaldehydo-l-arabinose u. Hydroxylaminhydrochlorid in wss. Lsg. Feine Krystalle, sll. in Chlf., Aceton u. Methanol, l. in Ä., wl. in h. W., fast unl. in PÄe. F. 137—139° aus W.,  $[\alpha]_D^{26} = -5,2^0$  (Chlf.,  $c = 4,371$ ). — *Acetylierung*. Mit Acetanhydrid-Pyridin bei 0° in 3 Stdn. Zers. mit Eis-W. Das Rk.-Prod. ist das Tetraacetylarononsäurenitril vom F. 120—121°,  $[\alpha]_D^{24} = +3,4^0$  (Chlf.,  $c = 5,061$ ). (J. Amer. chem. Soc. 55. 3488—93. Aug. 1933.)

ERLBACH.

**H. A. Spoeher und Harold H. Strain**, *Über die angebliche Polysaccharidbildung in alkalischen Lösungen von Hexosen*. d-Glucose, d-Fructose u. d-Galaktose erleiden

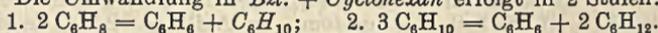
in wss. Lsgg. in Ggw. von Natriumcarbonat, Calcium-, Blei- oder Uranylacetat keine Polymerisation zu Polysacchariden, wie NEF (C. 1914. I. 1491) angegeben hatte. Der Red.-Wert gegenüber BENEDICTScher Lsg. u. der Aldosegeh. (bestimmt nach CAJORI, C. 1923. II. 223) vor u. nach der Säurehydrolyse war stets prakt. gleich. In den Carbonatlsgg. von Glucose u. Fructose tritt eine teilweise Isomerisation u. starke Abnahme des Red.-Vermögens im Laufe von 2 Monaten ein. (Biochem. Z. 264. 1—5. 17/8. 1933. Stanford Univ., Calif.)  
ERLBACH.

Grégoire Chiurdoglu, Über die stereoisomeren 1,2-Diäthylcyclopentane. (Vgl. C. 1932. I. 2161.) Diese KW-stoffe wurden analog den 1-Methyl-2-äthylcyclopentanen (l. c.) dargestellt. — 1,2-Diäthylcyclopentanol-(I),  $C_9H_{18}O$ . Schon von CASE u. REID (C. 1929. I. 380) beschrieben. Verf. wie folgt verbessert: 1,15 g-Atom Mg u. 1,25 g-Mol.  $C_2H_5Br$  in 250 ccm sd. Ä. umgesetzt, in der Kälte Lsg. von 1 g-Mol.  $\alpha$ -Äthylcyclopentanon in 3 Vol. Ä. eingetroppt, nach Stehen über Nacht mit W. zers., äth. Schicht abdekantiert,  $Mg(OH)_2$  mit 2-n. HCl von 0° gel. u. ausgeäthert, äth. Lsgg. mit konz.  $NaHSO_3$ -Lsg. gewaschen usw. Ausbeute 54%. Daneben 2% des Rohprod. an  $\alpha$ -Äthylcyclopentanol (nachgewiesen als ungesätt. KW-stoff; vgl. unten) u. 30% eines unbeständigen Prod. von Kp.<sub>17</sub> 140,3°, Kp.<sub>17</sub> 151,6° (in  $CO_2$ -at),  $D_4^{20}$  0,9676,  $D_4^{20}$  0,9527,  $n_D^{20}$  = 1,4979. Das gewünschte Carbinol zeigte Kp.<sub>40</sub> 98,4—99,0°, Kp.<sub>181</sub> 82,0—82,6°, F. ca. —23°,  $D_4^{20}$  0,9237,  $D_4^{20}$  0,9059,  $n_D^{10}$  = 1,4574,  $M_D$  = 42,72 (weitere n. u. M-Werte im Original),  $\eta_{15}$  = 0,12994,  $\eta_{30}$  = 0,05077. — 1,2-Diäthylcyclopentan-(I),  $C_9H_{16}$ . 1 Vol. des vorigen mit 2 Voll. 90%ig. Ameisensäure 2 Stdn. im Ölbad gekocht, KW-stoffschicht abgegossen (Ausbeute 89%) u. über Na mit Kolonne mehrfach dest. Kp.<sub>780</sub> 149,20—149,30°, F. —120°,  $D_4^{20}$  0,8252,  $D_4^{20}$  0,8088,  $n_D^{20}$  = 1,4512,  $M_D$  = 41,30. — Als das rohe, nicht dest. Carbinol dehydratisiert u. das Prod. mit wirksamer Kolonne mehrfach über Na fraktioniert wurde, wurde eine Kopffraktion von Kp.<sub>780</sub> 106,5—107,5° abgetrennt u. als 1-Äthylcyclopentan-(I) identifiziert (vgl. CHAVANNE u. BECKER, C. 1928. I. 1169). — Stereoisomere 1,2-Diäthylcyclopentane,  $C_9H_{18}$ . Voriges in Eg. mit Pt bei Raumtemp. hydriert, Eg. entfernt, mit W. u. Soda gewaschen, 3-mal mit konz.  $H_2SO_4$  geschüttelt. Dieses Prod. zeigte Kp.<sub>780</sub> 149—154°,  $D_4^{20}$  0,8042,  $D_4^{20}$  0,7888,  $n_D^{20}$  = 1,4321,  $M_D$  = 41,48, krit. Lösungstemp. in Anilin = 52,9°. Es wurde unter Zusatz von ein wenig Hydrochinon 21-mal mit Kolonne fraktioniert u. lieferte 2 Hauptfraktionen mit folgenden Konstanten: 1. Kp.<sub>780</sub> 147,53—147,55°, F. —95,6°,  $D_4^{20}$  0,7986,  $D_4^{20}$  0,7832, n für  $\alpha$ ,  $D$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  = 1,4274, 1,4295, 1,4349, 1,4392, M für  $\alpha$ ,  $D$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  = 41,38, 41,56, 42,01, 42,38,  $\eta_{15}$  = 0,00723,  $\eta_{30}$  = 0,00605, krit. Lösungstemp. in Anilin = 56,6°. 2. Kp.<sub>780</sub> 153,55—153,58°, F. —118,7°,  $D_4^{20}$  0,8116,  $D_4^{20}$  0,7960, n für  $\alpha$ ,  $D$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  = 1,4334, 1,4356, 1,4410, 1,4454, M für  $\alpha$ ,  $D$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  = 41,22, 41,40, 41,85, 42,21,  $\eta_{15}$  = 0,00815,  $\eta_{30}$  = 0,00669, krit. Lösungstemp. in Anilin = 50,9°. Auffallend ist, daß das höher sd. Isomere tiefer schm. als das niedriger sd. Nach der v. AUWERSschen Regel ist das höher sd. Isomere die cis-Form. (Bull. Soc. chim. Belgique 42. 347—58. Aug./Sept. 1933. Brüssel, Univ.)  
LINDENBAUM.

N. D. Zelinsky, S. E. Michlina und M. S. Eventowa, Über neue Kohlenwasserstoffe der Cyclopentanreihe und ihre Passivität gegenüber der Dehydrogenisationskatalyse. 1-Hexylcyclopentanol-(I),  $C_{11}H_{22}O$ , wurde dargestellt aus der Mg-organ. Verb. des n-Hexylbromids u. Cyclopentanon; fruchtartig riechende Fl., Kp.<sub>13</sub> 120—121°;  $D_4^{20}$  0,9019;  $n_D^{20}$  = 1,4629;  $M_D$  = 51,93 (ber. 52,32). Der Vorlauf enthält etwas n-Hexylcyclopentan; zur Darst. des ungesätt. KW-stoffs,  $C_{11}H_{20}$ , wird der Alkohol mit kryst. Oxalsäure erhitzt; Kp.<sub>740</sub> 204—205°;  $D_4^{20}$  0,8079;  $n_D^{20}$  = 1,4490;  $M_D$  = 50,53 (ber. 50,33). Durch Überleiten des KW-stoffs über Pt-Kohle in  $H_2$ -at bei 200° wurde n-Hexylcyclopentan,  $C_{11}H_{22}$ , erhalten; Kp.<sub>743</sub> 204—206°;  $D_4^{20}$  0,7903;  $n_D^{20}$  = 1,4370;  $M_D$  = 51,05 (ber. 50,80); verhält sich bei der Dehydrogenisationskatalyse (Überleiten über Pt-Kohle bei 300° im  $CO_2$ -Strom) völlig passiv. — n-Octylcyclopentan,  $C_{13}H_{26}$ , wurde über den entsprechenden tertiären Alkohol (aus Cyclopentanon u. n-Octyl-MgBr) erhalten. Der Alkohol wurde mit wss. Oxalsäure erhitzt u. der ungesätt. KW-stoff, Kp. 124—129°, in Ggw. von Pd auf  $Al_2O_3$  hydriert. n-Octylcyclopentan: Kp.<sub>26</sub> 133—134°;  $D_4^{18}$  0,8156;  $n_D^{18}$  = 1,4483;  $M_D$  = 59,78 (ber. 60,03). Ist resistent gegen Dehydrogenisation u. somit ein Cyclopentanderiv. — 1,2-Dicyclopentyläthan wurde über das Cyclopentanon (Kp.<sub>743</sub> 130—130,5°,  $D_4^{20}$  0,9502,  $n_D^{20}$  = 1,4371) erhalten; letzteres wurde mit Na in wss.-äth. Lsg. in  $CO_2$ -at reduziert. Das Cyclopentanol (Kp.<sub>743</sub> 139,5 bis 140,5°,  $n_D^{20}$  = 1,4526,  $D_4^{20}$  = 0,9488) wurde mit rauchender HCl bei 110° in das Chlorid (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 41 [1908]. 2627) verwandelt (Kp.<sub>748</sub> 114—115°,  $n_D^{20}$  = 1,4509,  $D_4^{20}$  1,0051). Das Cyclopentanyl-MgCl wurde durch Erwärmen mit

Trioxymethylen in *Cyclopentylmethanol* (Kp.<sub>763</sub> 162—163°, D.<sub>20</sub> 0,9260, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4554) verwandelt. Letzteres lieferte mit rotem P u. Jod das *Jodid*, Kp.<sub>19</sub> 75°. Das Jodid (2 Moll.) ergab mit 2 Na in Ä. ein Rk.-Prod., aus dem die Fraktionen (748 mm) vom Kp. 80—81°, 180—209° u. 210—230° isoliert wurden. Die erste Fraktion war *Bicyclo-[0,1,3]-hexan* (vgl. ZELINSKY, USCHAKOW, C. 1926. I. 913 u. früher). Die Hauptmenge der höher sd. KW-stoffe ging in 2 Fraktionen, 210—220° u. 220—230°, über. Es liegen 2 isomere KW-stoffe vor, deren Charakter durch Dehydrogenisationskatalyse festgestellt wurde. Es zeigte sich, daß bei Einw. von J u. P auf Cyclopentylmethanol auch *Cyclohexyljodid* entsteht, das Anlaß zur Bldg. von *Dicyclohexyl* gibt. Die Fraktion 210—220° entwickelte bei der Dehydrogenisation (Pd-Kohle, 300°) weniger H<sub>2</sub> als die höher sd. Die bei der Dehydrierung gewonnenen Prodd. zeigen gesätt. Charakter. Nach Dest. über Na wurde ein KW-stoff vom Kp. 205—207° u. *Diphenyl* erhalten. Durch Reinigung mit rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde aus dem KW-stoff vom Kp. 205—207° reines *Dicyclopentyläthan* dargestellt; Kp.<sub>748</sub> 206—207°, D.<sub>22</sub> 0,8583; n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,4651; M<sub>D</sub> = 53,47 (ber. 53,22). — Aus den Verss. folgt, daß auch hier Pentamethylenringe bei der Dehydrogenisationskatalyse nicht dehydriert werden. (Ber. dtsch. chem. Ges. 66. 1422—26. 13/9. 1933. Moskau, I. Univ.) SCHÖNFELD.

N. D. Zelinsky und G. S. Pawlow, *Über die Kinetik der irreversiblen Katalyse des Cyclohexens und der Cyclohexadiene*. Früher (vgl. C. 1925. I. 930 u. 1933. II. 1673) wurde gezeigt, daß *Cyclohexen* u. *Cyclohexadien* oberhalb des Kp. durch Pd- oder Pt-Mohr irreversibel in *Bzl.* + *Cyclohexan* übergehen. Der Prozeß findet auch bei Raumtemp. statt. Ein im Thermostaten bei 35° rotierendes Gefäß wurde mit 100 cem Cyclohexen u. 1,5 g Pd-Mohr beschickt. 1 cem Fl. verbrauchte vor dem Vers. 10,7 cem Br, nach 12 Stdn. 4,25 cem. Bei Berechnung der Rk.-Ordnung ergibt sich, daß die Gleichung der 1½-fachen Ordnung gut für alle Rk.-Stadien paßt. — Der Vers. wurde mit *Cyclohexadien-(1,3)* wiederholt. Die Umwandlung erfolgt schon bei Raumtemp. unter Wärmetönung mit solcher Geschwindigkeit, daß nach wenigen Min. kein Cyclohexadien mehr nachweisbar ist. Nach erfolgter Rk. wurde nur die Hälfte der ursprünglichen Br-Menge verbraucht. Die Umwandlung in *Bzl.* + *Cyclohexan* erfolgt in 2 Stufen:



Die Wärmetönung der Umwandlung des C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> in *Bzl.* + C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> wurde zu 7,8 Cal. bestimmt. — *Cyclohexadien-(1,4)* gibt schon bei Berührung mit Pd- oder Pt-Mohr eine sehr stürm. Rk.; es erleidet eine exotherme Umwandlung (irreversible Katalyse), ebenfalls in 2 Stufen; sehr energ. verläuft nur die 1. Stufe: 2 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, während die Umwandlung 3 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + 2 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> langsam vor sich geht. Zur Ausführung der Rk. wurde auf 16 g erstarrten Cyclohexadiens in einem mit CO<sub>2</sub>-Schnee gekühlten Rohr 1,6 g Pd gelegt, das Ganze zugeschmolzen u. geschüttelt. (Ber. dtsch. chem. Ges. 66. 1420—22. 13/9. 1933. Moskau, I. Univ.) SCHÖNFELD.

Shiam Sundar Joshi und Shrirang M. Sane, *Über einige Dinitrophenylhalogen-derivate des Benzols*. Vff. haben gezeigt (C. 1932. II. 863 u. früher), daß man in Dinitrophenolen mittels p-Toluolsulfochlorids das OH leicht durch Cl ersetzen kann, u. daß das so eingeführte Cl-Atom sehr beweglich ist. Vff. haben 1-*Chlor-4-brom-2,6-dinitrobenzol* (I), 1-*Chlor-4-jod-2,6-dinitrobenzol* (II), 1-*Chlor-2-brom-4,6-dinitrobenzol* (III) u. 1-*Chlor-2-jod-4,6-dinitrobenzol* (IV) untersucht u. gefunden, daß das Cl in jeder Verb. direkt durch NH<sub>2</sub>, NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder N<C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> ersetzt werden kann. Ferner reagieren die Verb. leicht mit p-Phenylendiamin, o-Aminophenol u. Phenylhydrazin.

Versuche. Aus I: 4-*Brom-2,6-dinitroanilin*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br. In sd. A. mit NH<sub>3</sub>-Gas. Aus A. orangene Nadeln, F. 159°. — 4-*Brom-2,6-dinitrodiphenylamin*, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br. In sd. A. mit Anilin. Aus A. orangene Nadeln, F. 122°. — 4-*Brom-2,6-dinitroäthylmethylamin*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br. Ebenso mit 33%ig. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH. Aus A. oder wss. Aceton orangegelbe Platten, F. 119°. — N-[4-*Brom-2,6-dinitrophenyl*]-piperidin, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br. Mit Piperidin. Aus verd. A. oder verd. Eg. orangegelbe Nadeln, F. 110°. — N,N'-Di-[4-*brom-2,6-dinitrophenyl*]-p-phenylendiamin, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Mit p-Phenylendiamin u. wasserfreiem Na-Acetat in sd. A. Aus Eg. dunkelrote Krystalle, F. >300°. — 2-*Brom-4-nitrophenoxazin*, C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br. Wie vorst. mit o-Aminophenol. Aus Eg. violette, seidige Nadeln, F. 179°. — 2-*Phenyl-5-brom-7-nitropseudoaziminobenzol*, C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br. Mit Phenylhydrazin in sd. A. Aus Toluol goldgelbe Platten, F. 199°. — Analog aus II: 4-*Jod-2,6-dinitroanilin*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J, aus A. orangene, seidige Nadeln, F. 175°. — 4-*Jod-2,6-dinitrodiphenylamin*, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J, aus A. dunkelrote Platten, F. 135°. — 4-*Jod-2,6-dinitrodimethylanilin*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J, aus A. orangene, seidige Nadeln, F. 100°. — N-[4-*Jod-2,6-dinitrophenyl*]-piperidin, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J, aus A.-Aceton gelbe Krystalle,

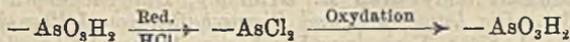
F. 99°. — 2-Jod-4-nitrophenoxazin,  $C_{12}H_7O_2N_2J$ , aus Eg. violette, seidige Nadeln, F. 210°. — 2-Phenyl-5-jod-7-nitropseudoaziminobenzol,  $C_{12}H_7O_2N_2J$ , aus Toluol gelbe Krystalle, F. 209°. — Aus III: N-[2-Brom-4,6-dinitrophenyl]-piperidin,  $C_{11}H_{12}O_4N_3Br$ , aus A. oder Aceton-W. goldene Platten, F. 127°. — 2-Phenyl-5-nitro-7-brompseudoaziminobenzol,  $C_{12}H_7O_2N_2Br$ , aus Toluol farblose Krystalle, F. 174°. — Weitere Derivv. vgl. C. 1925. I. 953. — Aus IV: 2-Jod-4,6-dinitroanilin,  $C_6H_4O_2N_3J$ , aus Toluol gelbe Krystalle, F. 158°. — 2-Jod-4,6-dinitrodiphenylamin,  $C_{12}H_8O_4N_3J$ , aus A. oder Eg. orangene Krystalle, F. 144°. — 2-Jod-4,6-dinitrodiphenylamin,  $C_8H_6O_4N_3J$ , aus A. orangegelbe, seidige Nadeln, F. 112°. — N,N'-Di-[2-jod-4,6-dinitrophenyl]-p-phenylen-diamin,  $C_{18}H_{10}O_8N_6J_2$ , aus Eg. dunkelrote Krystalle, F. > 300°. — 2-Phenyl-5-nitro-7-jodpseudoaziminobenzol,  $C_{12}H_7O_2N_2J$ , aus Toluol farblose Platten, F. 192°. — 2,4-Dinitrophenoxazin, F. 214—215°. (J. Indian chem. Soc. 10. 459—63. Aug. 1933. Lucknow, Univ.)

LINDENBAUM.

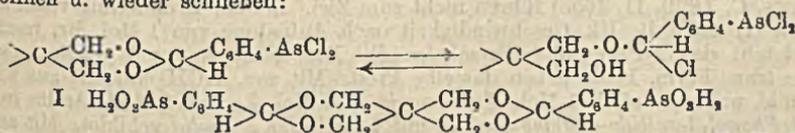
John Campbell Earl und Norman Frederick Hall, Über die mit der Bildung von Aminoazoverbindungen verbundenen chemischen Veränderungen. II. Anilinnitrit. (I. vgl. C. 1933. I. 1932.) In der I. Mitt. war vermutet worden, daß Anilinnitrit unter der Wrkg. von Säuren eine intramolekulare Veränderung mit Bldg. einer Diazoverb. erleiden könnte. Da man in methylalkoh. Lsgg. äquimolarer Mengen von  $NaNO_2$  u.  $C_6H_5-NH_2$ , HCl wohl Anilinnitrit annehmen darf, haben Vff. die Wrkg. von Säuren auf solche Lsgg. nach dem dilatometr. Verf. untersucht. Mit einer schwachen Säure, z. B. Eg., ist die Unregelmäßigkeit in der Vol.-Temp.-Kurve weniger plötzlich als mit HCl oder Pyridinhydrochlorid (Kurven im Original). — Darst. u. Analyse des Anilinnitrits werden beschrieben. Dieses ist, wie zu erwarten, unbeständig. Wss. Lsgg. scheiden schnell Diazoaminobenzol ab, u. die feste Verb. wird bei Raumtemp. gelb. In methylalkoh. Lsg. erleidet Anilinnitrit unter der Wrkg. von Säuren die charakterist. Vol.-Änderung (Kurven im Original).

Versuche. Anilinnitrit. Das verwendete W. wurde unmittelbar vor Gebrauch gekocht u. schnell gekühlt. Lsg. von 1,5 g  $NaNO_2$  in 3 cem W. schwach lackmusalkal. gemacht, mit 20 cem Ä. überschichtet u. auf ca.  $-15^\circ$  gekühlt, dazu schnell u. unter kräftigem Schütteln eine auf  $-8^\circ$  gekühlte Lsg. von 2 g Anilinhydrochlorid in 5 cem W. gegossen. Nach Lsg. des gebildeten Nd. äth. Schicht abdekantiert, nochmals ausgethert, Ä.-Lsg. über  $Na_2SO_4$  bei  $-15^\circ$  einige Min. getrocknet, Ä. im trockenen Luftstrom u. i. V. verdunstet. Weiße Nadeln. Ausbeute ca. 60%. — Analyse: Probe unmittelbar nach Isolierung mit auf  $-15^\circ$  gekühlter 10%ig. NaOH versetzt, mit W.-Dampf dest., im Destillat das Anilin volumetr. nach dem Bromidbromatverf. u. in der alkal. Lsg. das Nitrit nach dem Verf. von BUSVOLD (Chemiker-Ztg. 39 [1915]. 214) bestimmt. (J. Proc. Roy. Soc. New-South Wales 66. 453—58. 31/3. 1933. Sydney, Univ.) LB.

Charles Stanley Gibson und Barnett Levin, Eine optisch aktive Arsinsäure mit molekularer Dissymmetrie. Spaltung von d,l-Spirobis-3,5-dioxan-4,4'-di-(phenyl-p-arsinsäure). p-Benzaldehydarsinsäure kondensiert sich mit Pentaerythrit zur Verb. I, die sich mit Nor-d- u. l-pseudoephedrin in opt. Antipoden spalten läßt. Die akt. Säuren können mit wss. überschüssigem NaOH ohne merkliche Racemisation gekocht werden u. sind in opt. Hinsicht entgegen anderen Säuren dieser Art bemerkenswert stabil. Bei der Überführung in die entsprechenden Bisdichlorarsine mit  $SO_2$  u. HCl in Ggw. von A. u. wenig Jod entstehen inakt. Prodd., aus denen dann ebenfalls inakt. Diarsinsäuren dargestellt werden können. Da die Umwandlung in die Bisdichlorarsine unter vollständiger Racemisation verläuft, kann die Rk. nicht dem folgenden Schema entsprechen:



Vff. erklären die Racemisation durch die Annahme, daß die Dioxanringe sich bei der Rk. öffnen u. wieder schließen:



Versuche. d,l-Spirobis-3,5-dioxan-4,4'-di-(phenyl-p-arsinsäure) (I),  $C_{16}H_{22}O_{10}As_2$ , aus p-Benzaldehydarsinsäure u. Pentaerythrit in 30%  $H_2SO_4$  auf dem W.-Bad; läßt sich aus keinem Lösungsm. bequem umkrystallisieren. Nach Reinigung über das  $\alpha$ -Phenyläthylaminsalz, kleine, glitzernde Krystalle, zers. sich nicht bei  $290^\circ$ , unl. in W. u. organ.

Lösungsm., aber l. in A.-HCl, aus dem es jedoch nicht umkrystallisiert werden kann, scheinbar tritt Verb.-Bldg. ein, wie dies auch bei anderen Arsinsäuren beobachtet worden ist.  $\alpha$ -Phenyläthylaminsalz,  $C_{35}H_{44}O_{10}N_2As_2$ , seidige Nadeln aus W.-A.-Aceton, F. 204°. Die Spaltung der Säure gelang über die nor-Pseudoephedrinsalze. *Nor-d-Pseudoephedrinsalz der l-Säure*,  $C_{37}H_{48}O_{12}N_2As_2$ , Nadeln aus W.-A.-Aceton, zers. sich bei 225°,  $[\alpha]_{D}^{20} = -24,67^{\circ}$  ( $c = 0,4873$ ; W.). *l-Säure*,  $C_{19}H_{22}O_{10}As_2$ , feine Nadeln, zers. sich nicht bei 300°,  $[\alpha]_{D}^{20} = -70,6^{\circ}$  ( $c = 0,4000$ ; W. mit der für das Tetranatriumsalz berechneten Menge NaOH). *Nor-l-pseudoephedrinsalz der d-Säure*,  $C_{37}H_{48}O_{12}N_2As_2$ , zers. sich bei 225°,  $[\alpha]_{D}^{20} = +23,69^{\circ}$  ( $c = 0,4908$ ; W.). *d-Säure*,  $C_{19}H_{22}O_{10}As_2$ , feine Nadeln, zers. sich bei 300° nicht, obwohl schwaches Sintern eintritt,  $[\alpha]_{D}^{20} = +69,74^{\circ}$  ( $c = 0,4666$ ; W. mit der für das Tetranatriumsalz berechneten Menge NaOH). *Spiro-3,5-dioxan-4,4'-di-(phenyldichlorarsin)*,  $C_{15}H_{18}O_4Cl_4As_2$ , aus der l-Säure mit  $SO_2$  in Ggw. von HCl u. wenig Jod in alkoh. Lsg., Krystalle aus Bzl.-Lsg., F. 163°, opt.-inakt. in Bzl.-Lsg. Beim Behandeln der Bzl.-Lsg. mit NaOH u.  $H_2O_2$  entstand die inakt. Verb. I. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 141. 494—501. 1/9. 1933. London, Guy's Hospital Medical School, Chemistry Department.)

CORTE.

G. J. Burrows und R. H. Parker, *Einige Arsinderivate von Silbersalzen*. Beim Behandeln von Phenyldimethylarsin oder Diphenylmethylarsin mit Ag-Salzen in h. wss. A. unter verschiedenen Mengenverhältnissen bilden sich stets Verb., in denen 2 Moll. Arsin mit einem Atom Ag koordiniert sind.  $[Ag\{(C_6H_5)_2(CH_3)As\}_2]Cl$ , Nadeln, F. 121°,  $[Ag\{(C_6H_5)_2(CH_3)As\}_2]Br$ , F. 110°;  $[Ag\{(C_6H_5)_2(CH_3)As\}_2]Cl$ , F. 97°, u.  $[Ag\{(C_6H_5)_2(CH_3)As\}_2]Br$ , F. 79°, wurden erhalten durch Erhitzen des Arsins mit der berechneten Menge AgHlg in A. auf dem Wasserbad; sie sind unl. in W., A., Aceton, Ä. u. Bzl.  $[Ag\{(C_6H_5)_2(CH_3)As\}_2]NO_3$ , F. 112°, aus 2 Moll. Arsin in wss. A. u. 1 Mol.  $AgNO_3$  in W., l. in wss. A., Aceton u. Bzl. Daraus mit HJ  $[Ag\{(C_6H_5)_2(CH_3)As\}_2]J$ , F. 132°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4133—35. Okt. 1933. Sydney, Neu-Süd-Wales, Univ.)

BEHRLE.

Fr. Fichter und Jakob Rosenzweig, *Elektrochemische Versuche mit p-Fluor-toluol und p-Fluorbenzoesäure; Di-p-fluorbenzoylperoxyd und sein Zerfall*. Zur Erklärung der Tatsache, daß Phenylcarbonsäuren zur KOLBESCHEN Elektrosynthese nicht fähig sind, wird oft die Oxydierbarkeit des Benzolkernes verantwortlich gemacht. Vff. untersuchen nun p-Fluorbenzoesäure, die nach SCHIEMANN (C. 1930. I. 3550) gegen Oxydationsmittel unempfindlich ist. Bei der Elektrolyse von p-fluorbenzoesäurem Na in  $CH_3OH$  erfolgt aber keine KOLBESCHE Synthese, sondern ein Angriff des Kernes. — Bei der therm. Zers. von Di-p-fluorbenzoylperoxyd bei 250° bildet sich p,p'-Difluordiphenyl (neben etwas p-Fluorbenzoesäure u. höheren Kondensationsprodd.), ähnlich wie sich Diphenyl beim Zerfall von Dibenzoylperoxyd (vgl. Helv. chim. Acta 6 [1923]. 329) bildet.

Versuche. Elektrolyt. Darst. von p-Fluorbenzoesäure. p-Fluortoluol (nach BALZ u. SCHIEMANN, C. 1927. II. 73) wird in n.  $H_2SO_4$  an voroxydiert Pb-Anode mit einer anod. Stromdichte von 0,0073 Amp./qcm elektrolysiert. Die Ausbeute liegt bei rund 8%; das Prod. ist leicht gefärbt. F. 184°. — Di-p-fluorbenzoylperoxyd,  $C_{14}H_8O_4F_2$ . 5,2 g p-Fluorbenzoylchlorid (Kp.<sub>14</sub> 80°; in theoret. Ausbeute aus 5 g p-Fluorbenzoesäure u. 30 g  $SOCl_2$ ) werden in 20 g Ä. mit einem Überschuß von frisch bereitetem  $BaO_2$  geschüttelt. Aus der äth. Lsg. scheidet sich das Peroxyd in w. Krystallen ab. F. 97°. (Helv. chim. Acta 16. 1154—58. 2/10. 1933. Basel, Anorgan. Anstalt f. Chemie.)

LORENZ.

Irving E. Muskat und Loren B. Grimsley, *Untersuchungen an konjugierten Systemen*. 13. Mitt. Die Darstellung und Eigenschaften von 1-Phenyl-4-brombutadien. (12. vgl. C. 1933. II. 852.) Vers. zur Darst. von 1-Phenyl-4-brombutadien (II), aus 1-Phenyl-3,4-dibrombuten-(I) mit wss. KOH analog dem Cl-Deriv. (vgl. MUSKAT u. HIGGINS, C. 1929. II. 1655) führen nicht zum Ziel. Bei der Bromierung von Phenylbutadien (I) sinkt die Rk.-Geschwindigkeit nach Aufnahme von 1 Mol.  $Br_2$  rasch ab. Es entsteht das 1-Phenyl-3,4-dibrombuten-(I). Die cis-Form von I reagiert rascher als die trans-Form, beide geben dasselbe Prod. Mit wss. KOH entsteht aus 2 Moll. Dibromid wahrscheinlich 1 Mol. Tetrabromid u. 1 Mol. I. Mit 2 Moll. Anilin in Bzl. wird 1-Phenyl-3-anilido-4-brombuten-(I), mit 4 Moll. das Dianilid gebildet. Mit ammoniakal. A. entsteht das Dianilin. II entsteht aus dem Dibromid mit alkoh.  $K_2CO_3$  in 2 isomeren Formen, einer fl. u. einer vom F. 52°. Die feste Form lagert sich beim Schmelzen, allmählich aber auch bei Zimmertemp. in die fl. um. II oxydiert NaJ-Lsg. Anlagerung von  $Br_2$  führt zum 1-Phenyl-3,4,4'-tribrom- $\Delta^1$ -buten. Die Lage der Doppel-

bindung wurde durch Ozonisierung bestimmt. Vff. geben eine Deutung des Rk.-Mechanismus der HBr-Anlagerung an II nach MUSKAT u. NORTHPROF (C. 1930. II. 3389).

**Versuche.** *1-Phenyl-3,4-dibrom- $\Delta^1$ -buten*,  $C_{10}H_{10}Br_2$ . Aus I u. Br in Chlf. Cis- u. trans-Form geben bei allen Temp. ident. Prodd. Das Tetrabromid kann durch seine Schwerlöslichkeit in Pae. abgetrennt werden. — *1-Phenyl-3-anilido-4-brom- $\Delta^1$ -buten*,  $C_{16}H_{16}NBr$ . Aus vorigem mit 2 Moll. Anilin in Bzl. bei Zimmertemp. Gelb-orange Krystalle, F. 110°. *Hydrobromid* mit HBr in trockenem Bzl. Gelbliche Krystalle, die sich an der Luft langsam zersetzen, F. 124°. — *1-Phenyl-1,2,4-tribrom-3-tribromanilidobutanhydrobromid*,  $C_{16}H_{14}NBr_7$ . Aus dem Anilid mit Überschuß von Br in Chlf. Krystalle, F. 215°. — *1-Phenyl-3,4-dianilido- $\Delta^1$ -butendihydrochlorid*,  $C_{22}H_{24}N_2Cl_2$ . Aus dem Dibromid mit 4 Moll. Anilin in Bzl. bei Zimmertemp. Nach dem Abfiltrieren von ausgefallenem Anilinhydrobromid, mit Ä. verd., mit HCl fallen. Schwach gelbe Krystalle, zers. sich langsam an der Luft. F. 113°. — *1-Phenyl-3,4-diamino- $\Delta^1$ -butendihydrochlorid*,  $C_{10}H_{16}N_2Cl_2$ . Dibromid in A. mit  $NH_3$  sättigen. Nach 6 Tagen bei Zimmertemp. mit W. verd., mit Ä. extrahieren, Ä.-Lsg. mit HCl fallen. F. 124°, zers. sich langsam an der Luft. — *1-Phenyl-4-brombutadien*,  $C_{10}H_8Br$  (II). Dibromid in Ä. mit genau 1 Mol. alkoh. KOH versetzen u. A. bis zur Homogenität zufügen. Bei Zimmertemp. belassen, bis Rk. neutral gegen Lackmus, dann mit W. verdünnen u. mit Ä. extrahieren. Nach Waschen u. Entfernung des Ä. im Vakuum bleibt krystalliner Rückstand, F. 52°, die Schmelze erstarrt noch nicht bei  $-10^\circ$ . Auch bei Zimmertemp. bildet sich langsam ein gelbliches Öl. — *1-Phenyl-3,4,4'-tribrom- $\Delta^1$ -buten*,  $C_{10}H_5Br_3$ . Aus vorigem mit 1 Mol. Br in  $CCl_4$ . Schwach graue Krystalle, F. 140—140,5°. Bei Oxydation mit Ozon entsteht Benzoesäure. (J. Amer. chem. Soc. 55. 2860—67. Juli 1933. Chicago, Univ.)

KALTSCHMITT.

**Irving E. Muskat und Loren B. Grimsley**, *Untersuchungen an konjugierten Systemen*. 14. Mitt. *Die Darstellung und Eigenschaften von 1-Phenyl-4-aminobutadien und 1-Phenyl-4-anilidobutadien*. (13. vgl. vorst. Ref.) *1-Phenyl-4-anilidobutadien* (I) entsteht aus Anilin u. *1-Phenyl-4-brombutadien* (vgl. vorst. Ref.). Es dest. nicht, beim Erhitzen bildet sich ein *Dimeres*, das ein *Monohydrochlorid* gibt. Beim Einleiten von HCl in die Ä.-Lsg. von I fällt ein *Monohydrochlorid*, das sich an der Luft rasch zers. In Bzl. bildet sich ein *Dihydrochlorid*, wohl das Salz des *1-Phenyl-3-chlor-4-anilido- $\Delta^1$ -butens*, das an der Luft nur langsam zers. wird. In Chlf. entsteht aus I mit 1 Mol. Cl das *1-Phenyl-3,4-dichlor-4-anilido- $\Delta^1$ -buten*, mit einem Überschuß an Cl das *1-Phenyl-1,2,3-trichlor-4-trichloranilidobutan*. Die analogen Salze entstehen mit Br. Aus *1-Phenyl-4-brombutadien* entsteht mit alkoh.  $NH_3$  das *1-Phenyl-4-aminobutadien* (II). Es besitzt ähnliche Eigg. wie I. II bildet sich auch aus *1-Phenyl-4-brombutadien* mit  $NaNH_2$  u. mit Phthalimidkalium, ebenso durch Umlagerung des Styrylacrylsäureamid mit wss. NaClO. I u. II sind in der Aminoforn stabil u. gleichen darin den arom. Aminen.

**Versuche.** *1-Phenyl-4-anilidobutadien*,  $C_{16}H_{15}N$  (I). Aus *1-Phenyl-4-brombutadien* in Überschuß von Anilin 24 Stdn. bei Zimmertemp. Nach Verdünnen mit HCl, Extraktion mit Ä., mit HCl-Gas fallen, mit wss. NaOH zerlegen u. mit Ä. extrahieren. Dunkelrotes viscoses Öl. *Chlorhydrat*, Krystalle, F. 104—106°, zers. sich an der Luft. *Dimeres* ( $C_{16}H_{15}N_2$ ). Beim Erhitzen von I. Orangefarbenes Pulver, F. 105°. *Hydrochlorid*, F. 152°. — *1-Phenyl-3-chlor-4-anilido- $\Delta^1$ -butenhydrochlorid*,  $C_{16}H_{13}NCl_2$ . Aus I in Bzl. mit HCl bei 0°. Rötliche Krystalle, F. 124°. Zers. sich langsam an der Luft. — *1-Phenyl-1,2,3-trichlor-4-trichloranilidobutanhydrochlorid*,  $C_{16}H_{11}NCl_3$ . Aus vorigem mit Cl in Chlf. Krystalle, F. 218°. — *1-Phenyl-3,4-dibrom-4-anilido- $\Delta^1$ -buten*,  $C_{16}H_{15}NBr_2$ . Purpurfarbenes Pulver, F. 103°. — *Tetrabromid des 1-Phenyl-4-anilidobutadiens*,  $C_{16}H_{15}NBr_4$ . Aus vorigem mit 1 Mol. Br in Chlf. — *1-Phenyl-1,2,3,4-tetrabrom-4-tribromanilidobutanhydrobromid*,  $C_{16}H_{13}NBr_8$ . Aus vorigem mit Überschuß von Br in Chlf. Krystalle, F. 182°. — *Dichlorid des 1-Phenyl-4-anilidobutadiens*,  $C_{16}H_{15}NCl_2$ . Aus I mit 1 Mol. Cl. Dunkelrotes, viscoses Öl. — *1-Phenyl-3,4-dichlor-4-anilido- $\Delta^1$ -butenhydrochlorid*,  $C_{16}H_{13}NCl_3$ . Aus vorigem mit HCl in Ä. Krystalle, F. 135°. — *1-Phenyl-4-aminobutadienhydrochlorid*,  $C_{10}H_{12}NCl$  (II). In alkoh. Lsg. von *1-Phenyl-4-brombutadien* 3 Tage  $NH_3$  einleiten, mit W. verd., mit Ä. extrahieren. In trockene Ä.-Lsg. HCl einleiten. Gelbliche Krystalle, F. 111°. — Mit HCl in Bzl. entsteht *1-Phenyl-3-chlor-4-amino- $\Delta^1$ -butenhydrochlorid*,  $C_{16}H_{13}NCl_2$ . Rötliche Krystalle, F. 138°. — Weitere Darst.-Methoden von II mit  $NaNH_2$ , Phthalimidkalium u. aus Styrylacrylsäureamid siehe Original. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3762—69. Sept. 1933. Chicago, Univ.)

KALTSCHMITT.





form vor. Die Verb. ist unl. in W., löst sich in Chlf. olivgrün, die Lsg. zers. sich langsam, schneller beim Erhitzen, Aceton beschleunigt die Zers. Der entstehende Nd. ist scheinbar eine Mischung von  $(C_6H_4)_2O_2Cu$ ,  $(C_6H_4)_2O_2Cu(NH_3)_2$  u.  $(C_6H_4)_2O_2Cu(H_2O)_2$ . Obwohl nur VII bzw. VIII rein isoliert werden konnte, entstehen scheinbar auch Verb., die 2 Moll. Diphenol auf 1 Atom Cu, zusammen mit  $NH_3$  oder W. enthalten, wie z. B.  $[(C_6H_4)_2O_2H]_2$ ,  $Cu(NH_3)_2$ ,  $2 H_2O$  u.  $[(C_6H_4)_2O_2H]_2$ ,  $Cu(NH_3)_2$ ,  $H_2O$ .

Versuche. *Diphenolthallium*,  $C_{12}H_{10}O_2Ti$ . Thalloacetat in W. wurde mit A. u.  $NH_3$  versetzt; auf Zugabe einer w. alkoh. Diphenollsg. schieden sich Nadeln ab; nach Waschen mit A., weiße Nadeln, F. 227°, läßt sich aus h. W. unverändert umkrystallisieren. Beim Kochen mit Chlf. tritt scheinbar teilweise Lsg. u. anschließend Zers. ein. — *Diphenoldithallium*,  $C_{12}H_{10}O_2Ti_2$ , durch Behandeln der sd. wss. Lsg. der Monothalliumverb. mit NaOH oder KOH, oder durch Lösen von Diphenol in 2-n. NaOH u. Zusetzen von Thalloacetatlg. Glänzende Platten aus h. W. — *Diphenoldiäthylthallium*,  $C_{16}H_{18}O_2Ti$ , aus Diphenol u. Diäthylthalliumhydroxyd in Bzl.; glänzende Platten aus absol. A., F. 191° (Zers.); Mol.-Gew. in Campher 569 (ber. 447). — *Dimethylamin-diphenolkupfer-(II)*,  $C_{11}H_{18}O_2N_2Cu$ , starke, dunkelolivgrüne Nadeln aus  $CH_3NH_2$ -haltigem W.; prakt. unl. in organ. Lösungsm. — *Propylamindiphenolkupfer-(II)*,  $C_{15}H_{17}O_2NCu$ , olivgrünes, mikrokristallines Pulver, das nicht umkrystallisiert werden konnte. — *Piperidindiphenolkupfer-(II)*,  $C_{17}H_{19}O_2NCu$ , olivbraunes Pulver. — *Diammintrisidiphenolkupfer-(II)*,  $C_3H_3O_6N_2Cu$ , starke, grünschwärze Prismen. Löst sich in Chlf. mit tief olivgrüner Farbe. Die Lsg. zers. sich beim Stehen, schneller beim Kochen u. auf Zusatz von Aceton, wobei sich ein braunes Pulver (A) abscheidet. Mit Aceton entstehen auch olivbraune Nadeln (B) u. ein olivbraunes, kristallines Pulver (C). Die Analysendaten sprechen dafür, daß diese Präparate Mischungen von Verb. sind, die 1 Mol. Diphenol auf 1 Atom Cu neben W.,  $NH_3$  oder keinem von beiden enthalten. Wird bei der Darst. des Diammintrisidiphenolkupfers ein großer  $NH_3$ -Überschuß angewendet, so entsteht ein grünlichgelbes Pulver der ungefähren Zus.  $[(C_6H_4)_2O_2H]_2Cu(NH_3)_2$ ,  $2 H_2O$ , über konz.  $H_2SO_4$  getrocknet wird es schokoladenbraun u. entspricht der Formel  $[(C_6H_4)_2O_2H]_2Cu(NH_3)_2$ ,  $H_2O$ . (J. chem. Soc. London 1933. 1227—30. Sept. London, Univ. College.)

CORTE.

Ernest H. Huntress, Ivan S. Cliff und Edward R. Atkinson, *Das Vorkommen eines neuen Falles von Isomerie in der Fluorenoncarbonsäurereihe: Isomere Produkte durch Einwirkung von Schwefelsäure auf 3,3'-Dichlordiphensäure*. Aus 3,3'-Dichlordiphensäure (C. 1933. II. 706) erhält man mit konz.  $H_2SO_4$  außer der bei 125° entstehenden, bereits beschriebenen Fluorenoncarbonsäure (l. c.) (I) bei 170° eine isomere Säure, die Vff. „Säure X“ (II) nennen. Ihr F. stimmt mit dem von I überein, gibt aber im Gemisch starke Depression. Auch die Säurechloride u. -amide sind deutlich verschieden. Wechsel der Lösungsm., aus denen die Säuren krystallisiert wurden, änderte am F. nichts. I gibt beim Erhitzen in konz.  $H_2SO_4$  auf 170° II. Für die n. Struktur von I spricht die Titration, die im Gegensatz zu II glatt u. eindeutig verläuft, ferner der glatte Übergang beim Erhitzen in 1,6-Dichlorfluorenon unter Verlust von  $CO_2$ , der bei II nicht zu bewerkstelligen ist. II ist kein Anhydrid der Diphensäure, da dasselbe schon früher (l. c.) dargestellt worden ist. Auch eine Verunreinigung des Ausgangsmaterials ist ausgeschlossen. Hofmannscher Abbau des Säureamids liefert ein von dem aus I erhaltenen verschiedenes Amin, dieses gibt durch Diazotieren u. Verkochen mit A. aber 1,6-Dichlorfluorenon, so daß sowohl Fluorenonkern, als auch Stellung der Halogenatome dieselben geblieben sind. Die aus 5,5'-Dichlordiphensäure (Hunn, C. 1923. III. 919) bei 125° erhaltene Ketosäure zeigt zwar in den FF. der Säure u. der Deriv. gleiche Größenordnung wie II, diese geben aber in Mischungen deutliche Depressionen, 4,4'- u. 5,5'-Dichlordiphensäure geben bei 170° keine von denen bei 125° verschiedenen Prodd.

Versuche. „Säure X“: Aus Eg. gelbl.-graue Krystalle. F. 242,5° (Misch-F. mit I ca. 200°). Oxim: Aus Aceton mit W. Krystalle, F. 286° (Zers.). Säurechlorid: Aus Bzl. gelbe Krystalle, F. 183—184° (Misch-F. 140—145°). Säureamid: Aus A. mit W. F. 296° (Misch-F. 255—260°). Amin: Aus dem vorigen mit HOBr. Aus A. F. 245—255°. Mit dem Amin aus I (F. 257°) Misch-F. 190°. — 5,5'-Dichlordiphensäure: Aus 4-Chloranthranilsäure in der üblichen Weise (l. c.). F. 291° (Hunn, l. c., F. 297°). — 1,6-Dichlorfluorenon-4-carbonsäure: Aus der vorigen mit konz.  $H_2SO_4$ . Aus verd. A. F. 240° (Misch-F. mit II 235—239°). Säurechlorid: Aus Bzl.-Pac. F. 186° (Misch-F. 178—180°). Säureamid: Aus verd. A. F. 301° (Misch-F. 292—294°). — 4,4'-Dichlordiphensäure: Darst. auf dem üblichen Wege. Aus 50%ig. A. weiße Nadeln.

F. 264—265°. *Anhydrid*: Aus Eg.-Acetanhydrid F. 308—310°. — 2,7-Dichlorfluorenon-4-carbonsäure: Aus 50%ig. A. F. 248—249°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4262—71. Okt. 1933. Cambridge [Mass.], Techn. Inst.) HEIMHOLD.

Toshio Maki und Yoshio Nagai, *Untersuchungen über die Küpenfarbstoffe der Benzanthronreihe*. V. *Die Darstellung des Bz-1-Chlorbenzanthrone* (II). (IV. u. I. vgl. C. 1933. II. 1525.) Die Ausbeute an Bz-1-Chlorbenzanthron konnte durch Chlorieren einer konzentrierteren Benzanthronlsg., nämlich von 12,5 g in 150 g Eg., wesentlich verbessert werden. Im übrigen wurde genau wie früher (I. Mitt.) verfahren, nur wurde nach beendeter Cl-Einleitung noch ca. 30 Min. Luft durchgeleitet. Die wie früher konstruierte Curve ergab, daß die optimale Rk.-Dauer 17 Min. ist. Ein 17 Min.-Vers. bestätigte dies. Ausbeute an recht reinem Prod. 80,2% des Benzanthrone oder 69,4% der berechneten. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Eg. war das Prod. völlig rein. — Die Konz. der Eg.-Lsg. an Benzanthron u. die optimale Chlorierungsdauer sind nicht geradlinig proportional. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 529 B—31 B. Sept. 1933. Tokio, Univ. [Orig.: deutsch.]) LINDENBAUM.

K. Dziewoński und J. Mayer, *Neue Methode zur Synthese von Verbindungen der Chinolingrouppe*. III. (II. vgl. C. 1933. I. 1623.) In Fortsetzung der Verss. der vorigen Mitt. wurde Äthylphenylketon mit Thiocarbanilid kondensiert, wobei als Hauptprod. 2-Phenyl-3-methyl-4-phenylaminochinolin entstand, dessen Konst. durch Kalischmelze aufgeklärt wurde. Der Phenylaminrest wurde dabei durch OH ersetzt. Die Kondensation selbst verläuft in 3 Stufen: 1. Spaltung des Thiocarbanilids in Anilin u. Phenylisocyanat. 2. Bldg. von Propiophenonanil. 3. Kondensation von Isocyanat u. Anil unter H<sub>2</sub>S-Entw. — 2-Phenyl-3-methyl-4-phenylaminochinolin, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> (I). Aus den genannten Verb. bei 180°, dann 210°. Entfernen des restlichen Anilins u. Propiophenons bei 260°. Aus A. oder Bzl. F. 158°; Sulfat, F. ca. 180° (Zers.); Pikrat, F. 240° (Zers.). Mit NaNO<sub>2</sub> in der Kälte das 4-Nitrosophenylaminoderiv., C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>, F. 120°. 4-Acetylderiv., C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>, F. 170°. — 2-Phenyl-3-methyl-4-oxychinolin, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ON. Aus I durch Kalischmelze. Aus A. F. 283° (Lit. 276°). — 6-Nitro-2-phenyl-3-methyl-4-phenylaminochinolin, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Aus I mit Nitriersäure über das Sulfat (F. 296° Zers.). Aus A. gelb Tafeln, F. 240°. (Roczniki Chem. 13. 370—74. 1933. Krakau, Univ.-Inst. für organ. Chemie.) HELLRIEGEL.

Burnett Mander-Jones und V. M. Trikojus, *Synthese von dem Coniin verwandten Basen*. I. *Darstellung und Pyrolyse der Allylather von N-heterocyclischen Enolen*. Vorl. Hinweis auf diese Unterss. vgl. C. 1932. II. 1180. Aus einem Studium der Literatur könnte man folgende Schlüsse ziehen: Die Allylgruppe unterscheidet sich im pyrolyt. Verh. nicht wesentlich (nur graduell) von anderen Gruppen; Allylierung N-heterocycl. Enole sollte zugleich N- u. O-Allylderivv. liefern; die O-Allylather sollten sich pyrolyt. zu den N-Allylderivv. isomerisieren. Die Ergebnisse nachst. Verss. entsprechen diesen Schlüssen jedoch nicht. — 4-Oxychinaldin wurde über das Ag-Salz in den Allylather übergeführt. Dessen Pyrolyse verläuft äußerst exotherm. u. liefert quantitativ 3-Allyl-4-oxychinaldin, dessen Konst. durch Synthese nach dem KNORR-schen Verf. sichergestellt wurde. Diese Verb. besitzt nur schwache Enoleigg., bildet aber leicht ein O-Benzoylderiv. Das OH wurde gegen Cl u. dieses gegen OCH<sub>3</sub> ausgetauscht; letztere Verb. konnte durch Na u. A. oder katalyt. mit PtO<sub>2</sub> zum 2-Methyl-3-propyl-4-methoxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin hydriert werden (spätere Mitt.). 4-Alloxychinaldinjodmethylat zerfällt beim Erhitzen in Allyljodid u. das bekannte N-Methylchinaldon-(4). — Auch die Pyrolyse des 3-Methyl-4-alloxychinaldins verläuft anormal. Bildungstemp. u. Eig. des Rk.-Prod. zeigen, daß selbst in diesem Falle das Allyl den N meidet. Vff. nehmen an, daß das Allyl in die 5-Stellung („peri“-Stellung) gewandert ist; ein definierter Beweis konnte jedoch noch nicht erbracht werden. — Auch die Pyrolyse des 8-Alloxychinolins führt in stark exotherm. Rk. zu einem isomeren Phenol. Es dürfte 7-Allyl-8-oxychinolin vorliegen, da nach CLAISEN das Allyl vorzugsweise in die o-Stellung wandert, wenn diese frei ist. Eine Synthese der Verb. nach dem SKRAUP-schen Verf. gelang nicht. Im Methylather der Verb. konnten das Allyl u. der N-Ring hydriert werden (spätere Mitt.). — Bei der Dest. des rohen 8-Alloxychinolins wurde in geringer Menge ein höher sd., krystallisierendes Prod. erhalten, welches sich als ein Diallyl-8-oxychinolin erwies, wahrscheinlich gebildet durch Kernallylierung in 7 (bzw. O-Allylierung u. Wanderung), darauf O-Allylierung u. schließlich Wanderung während der Dest., vermutlich nach 5. Die direkte Kernallylierung unter so milden Bedingungen u. dazu in methylalkoh. Lsg. ist ungewöhnlich.

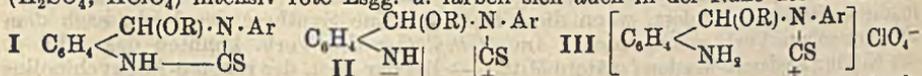
Versuche: 4-Oxychinaldin. Aus β-Anilinoacrylsäureester (Kp.<sub>1,8</sub> 145°) nach

dem verbesserten Verf. von LIMPACH (C. 1931. II. 57). — 4-Alloxychinaldin,  $C_{13}H_{13}ON$ . Ag-Salz des vorigen (aus dem Na-Salz in wss. A.) in absol. A. mit  $C_2H_5Br$  4 Stdn. gekocht, Filtrat eingengt, 20%/ig. NaOH zugefügt, ausgeäthert u. unter 1,2 mm dest. Ein erheblicher Dest.-Rückstand ist die folgende Verb., deren Bldg. kaum zu vermeiden ist. Kp.<sub>1,2</sub> 152—153°, l. in Säuren. Hydrochlorid, aus A.-Ä. Nadeln, F. 171 bis 172°. Pikrat, aus  $CH_3OH$  gelbe Nadeln, F. 188°. Jodmethylat,  $C_{14}H_{16}ONJ$ , aus  $CH_3OH$  Prismen, F. 165° (Zers.). — 3-Allyl-4-oxychinaldin,  $C_{13}H_{13}ON$ . Voriges auf 180° erhitzt, wonach die Temp. schnell auf 270° stieg, in verd. HCl gel., mit  $NH_4OH$  gefällt. Aus  $CH_3OH$  Prismen, F. 273°, wl. in W., unl. in Essigsäure. In A. mit  $FeCl_3$  hellrot, in W. nicht. Das Na-Salz wird durch W. hydrolysiert. Ag-Salz grau, mikrokristallin. Benzoylderiv.,  $C_{20}H_{17}O_2N$ , aus wss.  $CH_3OH$  Prismen, F. 87—88°. —  $\alpha$ -Allyl- $\beta$ -anilinoacrotensäureäthylester,  $C_{15}H_{19}O_2N$ .  $\beta$ -Anilinoacrotensäureester in Bzl. mit Na u. darauf mit  $C_2H_5J$  umgesetzt, schließlich gekocht, W. zugefügt usw. Kp.<sub>2</sub> 161—162°. Überführung in die vorige Verb. durch langsames Erhitzen auf 225—260° oder bei größeren Mengen nach dem Verf. von LIMPACH (l. c.). — N-Methylchinaldon-(4). Durch Erhitzen obigen Jodmethylats unter 3 mm auf 175°. Aus Bzl. Nadeln, F. 160°. HgCl<sub>2</sub>-Verb., aus W. Nadeln, F. 186°. — 3-Allyl-4-chlorchinaldin. 3-Allyl-4-oxychinaldin mit  $PCl_5$  u. etwas  $POCl_3$  bis zur beendeten HCl-Entw. auf 130—140° erhitzt, nach Zusatz von Eis erwärmt, Filtrat mit NaOH alkalisiert u. ausgeäthert. Kp.<sub>3</sub> 154°; ein festes Nebenprod. durch Lösen in PAe. entfernt. — 3-Allyl-4-methoxychinaldin. Aus vorigem mit methylalkoh.  $CH_3ONa$ -Lsg. bei 130—140° (2 Stdn.). Kp.<sub>1,6</sub> 147—149°. Pikrat,  $C_{20}H_{18}O_8N_4$ , aus  $CH_3OH$  gelbe, seidige Nadeln, F. 143°.

3-Methyl-4-oxychinaldin. Aus  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -anilinoacrotensäureester (Kp.<sub>2</sub> 150—151°) in Paraffinöl bei 240—250°. F. 315°. — 3-Methyl-4-alloxychinaldin. Ag-Salz des vorigen in  $CH_3OH$  mit  $C_2H_5J$  3 Stdn. gekocht, weiter wie oben. Reinigung durch das Pikrat,  $C_{20}H_{18}O_8N_4$ , aus A. gelbe Nadelbüschel, F. 161°. — 3-Methyl-4-oxo-5(?)-allylchinaldin,  $C_{14}H_{15}ON$ . Obiges Pikrat mit Alkali zers., Öl auf 185° erhitzt, wonach die Temp. auf 205° stieg. Aus  $CH_3OH$  Prismen, F. 249—250°, l. in NaOH, daraus durch W. gefällt, unl. in  $NH_4OH$ , l. in Säuren. Mit alkoh.  $FeCl_3$  rot. — 8-Alloxychinolin,  $C_{12}H_{11}ON$ . 8-Oxychinolin in methylalkoh.  $CH_3OK$ -Lsg. mit  $C_2H_5Br$  6 Stdn. in H-at gekocht,  $CH_3OH$  abdest., verd. NaOH zugefügt u. ausgeäthert. Kp.<sub>0,6</sub> 143—144°, l. in Säuren. Pikrat,  $C_{18}H_{14}O_8N_4$ , aus  $CH_3OH$  gelbe Prismen, F. 148—149°. Außerdem wenig höher sd. Prod. von F. 83° (vgl. unten). — 7-Allyl-8-oxychinolin,  $C_{12}H_{11}ON$ . Voriges schnell auf 190° erhitzt, wonach die Temp. auf 290° stieg, u. dest. Kp.<sub>2</sub> 139 bis 142°, erstarrt, aus  $CH_3OH$  Nadeln, F. 46°, l. in Säuren u. verd. NaOH. Pikrat, aus A. gelbe Nadeln, F. 190°. Außerdem wenig Verb. von F. 83°. — 7-Allyl-8-alloxychinolin. Aus vorigem mit  $C_2H_5Br$  in  $CH_3OK$ -Lsg. wie oben. Kp.<sub>3</sub> 140°. Pikrat, F. 135°. — 5,7(?)-Diallyl-8-oxychinolin,  $C_{15}H_{15}ON$ . Aus vorigem bei 190—240° (5 Min.); unter 2 mm dest. Aus  $CH_3OH$  Blättchen, F. 83°, l. in wss. NaOH. — 7-Allyl-8-methoxychinolin. Aus der Oxyverb. mit  $(CH_3)_2SO_4$ , 10%/ig. NaOH u.  $CH_3OH$ , schließlich bei 100°. Kp.<sub>16</sub> 176—177°, l. in Säuren. Pikrat,  $C_{19}H_{16}O_8N_4$ , aus  $CH_3OH$  gelbe Nadeln, F. 148—149°. — 7-Propenyl-8-methoxychinolin. Voriges mit alkoh.  $C_2H_5ONa$ -Lsg. 6 Stdn. auf 100° erhitzt, mit W. verd. u. ausgeäthert. Öl. Pikrat,  $C_{16}H_{14}O_8N_4$ , aus A. gelbe Nadeln, F. 200°. (J. Proc. Roy. Soc. New-South Wales 66. 300—14. 31/3. 1933. Sydney, Univ.)

## LINDENBAUM.

C. V. Gheorghiu, Über die ionische Dissoziation der Derivate des 2-Thion-1,2,3,4-tetrahydrochinazolins. Die vor einiger Zeit (C. 1931. I. 3677) durch Kondensation von o-Aminobenzaldoxim mit arom. Senfölen dargestellten Deriv. des 2-Thion-1,2,3,4-tetrahydrochinazolins vom Typus I (R = H oder  $C_2H_5$ ) sind farblos, geben aber, in Bzl., Toluol, Xylol, Pyridin erhitzt, gefärbte, u. zwar je nach Konz. u. Temp. violette (in Bzl.) bis rote (in Pyridin) Lsgg. Sie bilden ferner mit Säuren ( $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$ ) intensiv rote Lsgg. u. färben sich auch in der Nähe des F. rot. Es

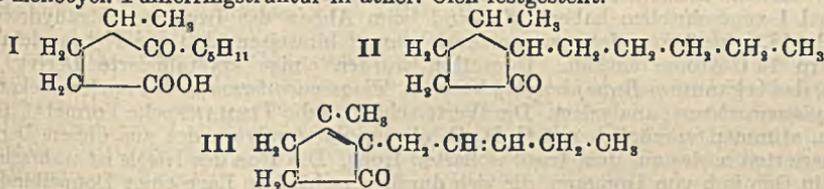


handelt sich um eine ion. Dissoziation, vergleichbar der bei den Spiropyranen beobachteten (DILTNEY u. WÜBKEN, C. 1928. I. 3073). Auch daß die gefärbten Lsgg. durch Zusatz von Piperidin entfärbt werden u. die Lsgg. in letzterem selbst in der Hitze gelb sind (DILTNEY u. WIZINGER, C. 1928. II. 2063), findet sich bei den Verb. I wieder. Die gefärbten Lsgg. würden demnach ein intramolekulares Salz vom Typus II enthalten, u. die Rotfärbung durch Säuren würde auf der Bldg. eines Carboniumsalzes

vom Typus III beruhen. Wenn diese Erklärung zutrifft, muß die ion. Dissoziation auch vom Dissoziierungsvermögen des Lösungsm. abhängen. Tatsächlich sind die Lsgg. der Verbb. I in den KW-stoffen schwach violett, dagegen in den Aldehyden blutrot, wie in Säuren. Die Lsgg. in Alkoholen u. Ketonen (außer in Acetophenon) färben sich beim Erhitzen nicht, wahrscheinlich infolge Bldg. von Additionsprodd., wie im Falle der Spiropyrane mit Piperidin (l. c.). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 622—24. 18/9. 1933.)

LINDENBAUM.

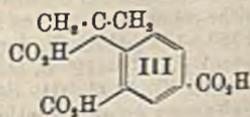
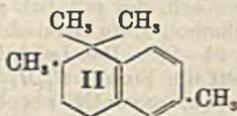
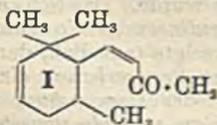
**W. Treff und H. Werner**, *Über die Konstitution des Jasmons*. Der wesentliche Träger des Jasmingeruches ist das von HESSE (Ber. dtsh. chem. Ges. 32 [1899]. 2617) im äther. Öl von *Jasminum grandiflorum* aufgefundenen Keton „Jasmon“ der Formel  $C_{11}H_{16}O$ . Vff. haben aus südfanz. Jasminblütenextrakt nach HESSE eine größere Menge *Jasmonsemicarbazon* vom richtigen F. 204—206° erhalten, das sicher einheitlich war. Das daraus nach HESSE erhaltene *Jasmon* zeigte entsprechend dessen Angaben  $D_{16}^{20} 0,9467$ ;  $n_D^{20} = \pm 0$ ;  $Kp_{5-6} 108-110^\circ$  u. lieferte das *Semicarbazon* vom F. 204 bis 206° zurück. — *Hydrierung des Jasmons* nach SKITA führte zu *Tetrahydrojasmon*, dessen Abbau mit 2%ig.  $KMnO_4$ -Lsg. *n-Capronsäure*, *Lävulinsäure* u. eine *Oxosäure*  $C_{11}H_{20}O_3$  gab; letztere gab durch den gleichen Abbau wieder *n-Capron-* u. *Lävulinsäure*. Hieraus wurde für die *Oxosäure* die Konstitutionsformel I u. für *Tetrahydrojasmon* selbst die Formel II eines 3-Methyl-2-n-amylocyclopentanons-(1) gefolgert, die durch Synthese bestätigt wurde. Die weitere Arbeit wurde dadurch erleichtert, daß sich das von STAUDINGER u. RUZICKA (C. 1924. I. 2585) aus Insektenpulver über das „*Pyrethrolon*“ erhaltene „*Tetrahydrojapyrethron*“ mit *Tetrahydrojasmon* II ident. erwies. Entsprechend war das nach PAAL (Ber. dtsh. chem. Ges. 38 [1905]. 1401) hergestellte *Dihydrojasmon* das 3-Methyl-2-n-amylocyclopenten-(2)-on-(I) von STAUDINGER u. RUZICKA, womit die Lage einer Doppelbindung des *Jasmons* festgelegt war. Die der anderen ergab sich aus dem direkten Abbau des *Jasmons* mit 1%ig.  $KMnO_4$ -Lsg., der zu *Lävulinsäure*, *Propionsäure* u. — wohl sicher — *Essigsäure* führte; *Butter-*, *Bernstein-* u. *Glutarsäure* waren nicht nachweisbar. Danach kommt von den vier möglichen Formeln nur die Formel III eines 3-Methyl-2-[n-penten-(2')-yl]-cyclopenten-(2)-ons-(I) für das *Jasmon* in Betracht. Damit ist erstmalig das Vork. eines Körpers von monocycl. Fünfferringstruktur in äther. Ölen festgestellt.

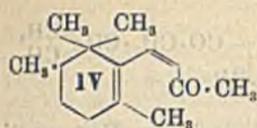


**Versuche.** *Tetrahydrojasmon* (II) aus *Jasmon* nach SKITA (Ber. dtsh. chem. Ges. 45 [1912]. 3579), danach Wasserdampfdest. u. Überführung ins *Semicarbazon*,  $C_{12}H_{23}ON_3$  (90—95% Ausbeute) vom F. 165—166°. Nach Hydrierung in neutraler Lsg. wurde ein zweites *Semicarbazon*,  $C_{12}H_{23}ON_3$ , beobachtet, das in Bzl. swl. ist u. (aus Methyl-A.) den F. 191—192° zeigt. Das *Keton* daraus gibt mit *Semicarbazid* das *Semicarbazon* vom F. 165—166°. Es dürfte sich um cis-trans-Isomerie handeln. — Zerlegen der *Semicarbazone* mit 10%ig.  $H_2SO_4$  u. W.-Dampfdest. führte zu ein u. demselben *Tetrahydrojasmon*,  $C_{11}H_{20}O$  (II),  $Kp_{-7} 91^\circ$ ,  $D_{16}^{20} 0,8850$ ,  $n_D^{15} = 1,44877$ . — Der Abbau des *Tetrahydrojasmons* wurde mit der 4 Atomen O entsprechenden Menge 2%ig.  $KMnO_4$ -Lsg. bei 20° vorgenommen. Der Ä-Extrakt des Filtrates hinterließ 10% neutrale Bestandteile, die alkal.-wss. Lsg. ergab nach dem Ansäuern u. Ausäthern ein durch W.-Dampfdest. in einen flüchtigen u. einen nichtflüchtigen Anteil getrenntes Säuregemisch. Die flüchtige Säure wurde ins *Silbersalz* übergeführt u. dieses aus Methyl-A. umkrystallisiert; der Ag-Geh. stimmte auf *Ag-Capronat*. Das über das *Chlorid* erhaltene *Anilid* schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Pae. u. W. bei 94—95°, im Gemisch mit *Capronsäureanilid* bei 95—96°. — Die nichtflüchtigen Säuren lieferten ein *Semicarbazongemisch*, das mit Bzl. getrennt wurde. Das Schwerlösliche schmolz allein (aus Methylalkohol) u. im Gemisch mit *Lävulinsäuresemicarbazon* bei 183—184°, Misch-F. der *Oxime* 94—95°. Das Leichtlösliche zeigte (aus Bzl., dann Aceton) F. 111—112° u. stimmte auf die Formel  $C_{11}H_{23}O_3N_3$  des *Semicarbazons einer Oxosäure*,  $C_{11}H_{20}O_3$  (I), deren *K-Salz*, oxydativ abgebaut, wieder *Capronsäure* u. *Lävulinsäure* ergab. Synthese des *Tetrahydrojasmons* (II): *Natrium-n-amylnalonester*,

mit wasserfreien Materialien in absol.-äth. Lsg. erhalten, wurde nach NOYES (Ber. dtsh. chem. Ges. 33 [1900]. 54) mit  $\gamma$ -Bromvaleriansäureester im Überschuß 7 bis 8 Stdn. im Vakuum bei 100° erhitzt, der erhaltene Tricarbonsäureester (18%) vom Kp.<sub>5-6</sub> 180—184°, D.<sup>15</sup> 1,015, zur Säure verseift, diese durch Erhitzen in die Dicarbonsäure u. diese durch Dest. des Ba-Salzes mit 45% Ausbeute in Keton übergeführt. Dessen Semicarbazon hatte (aus Bzl. u. A.) den F. 165—166°, Misch-F. mit Tetrahydrojasmonsemicarbazon ebenso. Das daraus erhaltene 3-Methyl-2-n-amylocyclopentenon-(I) (II) zeigte Kp.<sub>7</sub> 91°, D.<sup>15</sup> 0,8852, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,448 87. Geruch kräftig u. angenehm. — Darst. des Dihydrojasmons. Jasmon in A. u. W. wurde nach PAAL (Ber. dtsh. chem. Ges. 38 [1905]. 1401) in 2 Stdn. hydriert. Überführung in Dihydrojasmonsemicarbazon; F. (aus Methylalkohol) 175—176°; Zerlegen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dann W.-Dampfdest. gab reines Dihydrojasmon, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O; Kp.<sub>5</sub> 101—102°; D.<sup>15</sup> 0,9201; n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,481 07. Die Lage der Doppelbindung wurde durch Vergleich mit dem synthet. Prod. [3-Methyl-2-n-amylocyclopenten-(2)-ons-(I)] festgestellt, das nach STAUDINGER u. RUZICKA (L. c.) erhalten wurde. F. u. Misch-F. des Semicarbazons 175—176°; Kp.<sub>5</sub> (des Ketons daraus 101—102°; D.<sup>15</sup> 0,9200; n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1,481 07. — Weiterhydrierung nach SKITA gab Tetrahydrojasmon, D.<sup>15</sup> 0,8852; n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1,448 87; F. des Semicarbazons 165—166°. — Der Abbau des Jasmons wurde mit der 9 O-Atomen entsprechenden Menge 1%ig. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. bei 20° ausgeführt. Eindampfen des Filtrats von MnO<sub>2</sub> u. Auskochen mit wenig absol. A. hinterließ K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neben wenig K-Oxalat. Das in A. Lösliche wurde in wenig W. aufgenommen u. mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zerlegt. In Ä. gingen danach mit W.-Dampf flüchtige u. nichtflüchtige Anteile. Letztere enthielten Lavulinsäure (F. des Semicarbazons 183—184°). Der Ag-Wert der Silbersalze des flüchtigen Anteils lag zwischen dem für Ag-Propionat u. Ag-Acetat. Überführung der Säuren über die Chloride in die Anilide führte nur zur sicheren Identifizierung des Propionsäureanilids (F. u. Misch-F. 103—104°). (Ber. dtsh. chem. Ges. 66. 1521—27. 11/10. 1933. Leipzig/Riesa, Wissenschaftl. Labor. von HEINE u. Co., A.-G.) KRÖHNKE.

L. Ruzicka, C. F. Seidel und H. Schinz, Veilchenriechstoffe. III. Über die Bruttoformel und einige Umsetzungen des Irens. (I. u. II. vgl. Helv. chim. Acta 2 [1919]. 144 u. 352.) Vff. rekapitulieren kurz die Ergebnisse der bisherigen Unters. über das Iron, welchem TIEMANN u. KRÜGER (1893) die sehr ungenügend begründete Konst.-Formel I zugeschrieben haben. Sie sind beim Abbau des Irens u. Tetrahydroirens auf Prodd. gestoßen, welche unzweideutig darauf hinweisen, daß das Keton nicht 13, sondern 14 C-Atome enthält. Daraufhin wurden einige kristallisierte Derivv. des Irens, das bekannte p-Bromphenylhydrazon u. Thiosemicarbazon u. das noch unbekannt Phenylsemicarbazon, analysiert. Die Werte schließen die TIEMANNsche Formel C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O aus u. stimmen vorzüglich auf C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O, ebenso die Analysen des aus diesen Derivv. regenerierten u. des aus dem Irisöl isolierten Irens. Das Iron des Irisöls ist wahrscheinlich ein Gemisch von Isomeren, die sich durch verschiedene Lage einer Doppelbindung unterscheiden. Nach den Literaturangaben sollte man zwar denken, daß das Irisöl einheitliche Ironderivv. liefert. Dies ist aber nicht der Fall. Den einheitlichsten Eindruck macht das p-Bromphenylhydrazon. Aber vom Semicarbazon wurden verschieden schm. Präparate erhalten, allerdings nicht analysenrein. Besonders charakterist. liegen die Verhältnisse bei den Thiosemicarbazonen. Präparate von F. 120—122° (aus Irisöl von SCHIMMEL & Co., 1928) u. ein bei 181° schm. Originalpräparat von CHUIT (aus Irisöl von SCHIMMEL & Co., 1903) gaben übereinstimmende u. richtige Analysenwerte. Die Zus. des Irisöls ist demnach jetzt nicht mehr dieselbe wie früher. — Bzgl. der Regenerierung des Irens aus den verschiedenen Semicarbazonen wurde festgestellt, daß man durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid in wss. Suspension unverändertes, dagegen durch Erhitzen mit gesätt. Oxalsäurelsg. teilweise verändertes Iron erhält. Für die Reindarst. des Irens kommt nur das Phenylsemicarbazon in Betracht, dessen hochschm. Form aus Irisöl mit guter Ausbeute gewonnen werden kann. — RUZICKA u. RUDOLPH (C. 1928. I. 689) hatten durch Dehydrierung des Jonens mit S 1,6-Dimethylnaphthalin erhalten. Vff. haben das Iren mit Se dehydriert u. 1,2,6-Trimethylnaphthalin isoliert, wonach sich für Iren Formel II ergibt, welche auch die Bldg. der





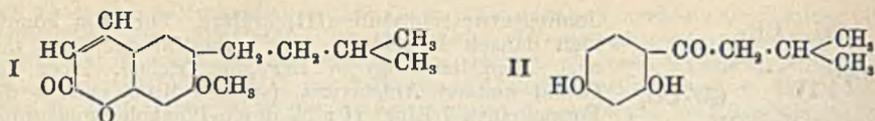
Joniregentricarbonsäure (III) erklärt. Für Iron könnte man danach Formel IV (mit unbestimmter Lage der cycl. Doppelbindung) in Erwägung ziehen. Aber auf Grund weiterer Abbauverss. (spätere Mitt.) enthält die Formel einen 7-Ring; II muß durch Pinakolinumlagerung entstehen.

Versuche. Iron,  $C_{14}H_{22}O$ . 1. Aus Irisöl durch fraktionierte Dest. mit Aufsatz; Kp.<sub>0,4</sub> 96—98°, D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 0,9385, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,502, α<sub>D</sub> = +36°. 2. Über die Verb. mit p-Phenylhydrazinsulfonsäure; Kp.<sub>0,1</sub> 93—95°, D.<sup>18</sup><sub>4</sub> 0,939, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,502, α<sub>D</sub> = +47°. — p-Bromphenylhydrazon,  $C_{26}H_{27}N_2Br$ . Durch 1-std. Kochen in  $CH_3OH$  unter Licht-ausschluß. Aus  $CH_3OH$ , F. gegen 175° bei raschem Erhitzen, sonst tiefer (Zers.). — Semicarbazon, aus A. Nadeln, F. 190—195°, noch unrein. — Phenylsemicarbazon,  $C_{21}H_{29}ON_3$ . 1. Voriges mit Anilin 2 Min. auf 150—180° erhitzt, nach Zusatz von Essigsäure ausgeäthert, Prod. aus Ä.-Pae. durch Verdunsten, dann absol. A. gereinigt. 2. Irisöl mit Phenylsemicarbazid in  $CH_3OH$  1 Stde. gekocht, Nd. öfters aus h. Chlf. + absol. A. umgel. Nadelchen, F. 178—179°, [α]<sub>D</sub> = -18° in Chlf. Auch ein Präparat von F. 155—160° gab scharf stimmende Analysenwerte. — Thiosemicarbazone,  $C_{15}H_{25}N_3S$ . Iron mit Thiosemicarbazid 25 Min. auf 120°, 10 Min. auf 110° erhitzt, mehrmals mit Ä. ausgekocht, öligen Ä.-Rückstand mit Pae. ausgekocht, ungel. Teil in  $CH_3OH$  gel., etwas W. zugegeben u. ganz langsam teilweise verdunsten gelassen. Nach öfterem Umkrystallisieren Nadelchen, F. 110—112° (trübe), bei 130° klar. Einzelne derbe Nadeln zeigten nach Umkrystallisieren F. 120—122° (trübe), bei 127° klar. Ein Originalpräparat von CHUIT zeigte F. 180° (aus A.). — Darst. von Iron (II) nach TIEMANN u. KRÜGER. Kp.<sub>10</sub> 119—123°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,935, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,521. Dasselbe wurde mit Se 55 Stdn. auf 250—280° erhitzt, dann dest. Das Destillat lieferte 1,2,6-Trimethylnaphthalinpicrat,  $C_{19}H_{17}O_7N_3$ , aus A., F. 122—123°. Styphnat,  $C_{18}H_{17}O_8N_3$ , aus A., F. 150 bis 151° (Helv. chim. Acta 16. 1143—54. 2/10. 1933. Utrecht, Univ., u. Zürich, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Henry Gilman, Paul R. Van Ess und Robert R. Burtner, Die Konstitution des Carlinaoxyds. Es wird der Nachweis erbracht, daß Carlinaoxyd, dem Öl aus den Wurzeln der Carlina acaulis, von den folgenden drei, zur Diskussion stehenden Strukturen: Phenyl-2-furfurylacetylen,  $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CH_2 \cdot C_4H_9O$  (I), Benzyl-2-furylacetylen,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot C_4H_9O$  (II), 1-Phenyl-3-α-furyllallen,  $C_6H_5 \cdot CH = C = CH \cdot C_4H_9O$  (III) die Konst. (II) zukommt. (Vgl. SEMMLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 39 [1906]. 726.) I, das sich nach:  $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot MgBr + Cl \cdot CH_2 \cdot C_4H_9O \rightarrow MgBrCl + I$  synthetisieren ließ, erwies sich als nicht ident. mit dem Naturprod. Dagegen wurde festgestellt, daß das Red.-Prod. von I (1-Phenyl-3-α-furylpropan,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_4H_9O$ ) mit dem des Naturprod. ident. ist a) an Hand der physikal. Konstanten, b) mittels der Misch-FF. des Monoquecksilberderiv.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_4H_9O \cdot HgCl$  (α). — Weiter zeigen Vff., daß Phenylessigsäure (identifiziert als p-Toluidid) ein Ozonabbauprod. des natürlichen Öles ist, eine Tatsache, die die Formeln I u. III ausschließt u. II als einzigmögliche Konst. des Carlinaoxyds erscheinen läßt. — I bildet mit Maleinsäureanhydrid (vgl. DIELS u. ALDER, C. 1929. I. 2061) eine Additionsverb., Carlinaoxyd nicht, was auch nach VAN CAMPEN u. JOHNSON (C. 1933. I. 2405) erwartet werden muß, nach deren Unters. unter anderem Furan mit direkt am Ring hängenden ungesätt. Gruppen (vgl. II u. III) zur Bldg. solcher Additionsverb. nicht befähigt sind.

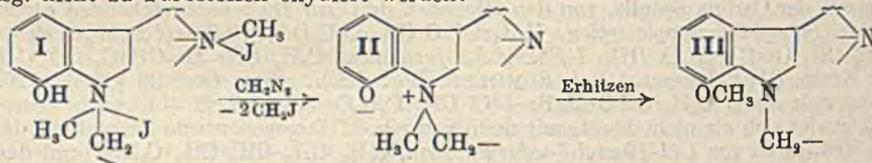
Versuche. Phenyl-2-furfurylacetylen (I), Synthese wie oben beschrieben. Kp.<sub>20</sub> 160—161°; n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,5833; d<sup>17</sup><sub>4</sub> = 1,0696. — α-(γ-Phenylpropyl)-α-furylmercurichlorid, aus A. Krystalle vom F. 94—95°. — Ozonabbau des Carlinaoxyds: Lsg. von Carlinaoxyd in Eg. 12 Stdn. lang bei Raumtemp. ozonisieren, auf W.-Bad erhitzen, Essigsäure bei Unterdruck abdest., öliges Rk.-Prod. mit 10%ig.  $NaHCO_3$ -Lsg. behandeln, mit Ä. extrahieren, wss. Rk.-Lsg. bei Unterdruck konzentrieren u. mit HCl ansäuern, aus dieser Lsg. Phenylessigsäure herausarbeiten u. als p-Toluidid (aus A. Krystalle) identifizieren. — Die Additionsverb. von I mit Maleinsäureanhydrid krystallisierte aus Bzl. u. schm. bei 112°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3461—63. Aug. 1933. Iowa State College.) PANGRITZ.

Masataro Yamashita, Eine Synthese des Dihydroisoosthols. Bemerkung zur Konstitution des Osthols. Die von BUTENANDT u. MARTEN (C. 1932. II. 548) für Osthol vorgeschlagene Formel ist nicht zutreffend, denn das ihr entsprechende Dihydroderiv. I wurde vom Vf. synthetisiert u. erwies sich als nicht ident. mit Dihydroosthol. I = (6-Isomyl-7-methoxycumarin) ist als Dihydroisoosthol zu bezeichnen.

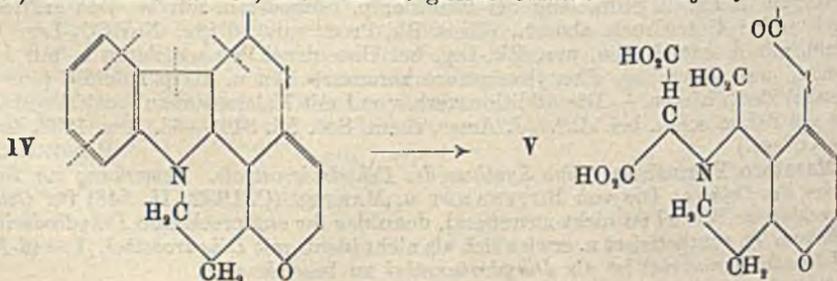


Versuche. II = 2,4-Dioxyphenylisobutylketon wurde nach der HOESCH-Rk. aus Isovaleronitril u. Resorcin als Öl erhalten. Das Oxim  $C_{11}H_{15}O_3N$  davon (farblose Tafeln aus Methylalkohol) zeigte den F. 203—205° u. keine F.-Depression mit dem Oxim des Ketons, das DOHME u. Mitarbeiter (C. 1926. II. 885) auf ähnlichem Wege erhalten haben. Es ist l. in Aceton u. A., wl. in Bzl., unl. in  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ , W. u. Ä.; die Lsg. in A. wird mit  $FeCl_3$  violett. — Das ölige Keton wurde nach CLEMMENSEN zum 2,4-Oxyisoamylbenzol reduziert. F. 61—62,5° (DOHME, l. c.; 61—62,5°) u. dieses nach FECHMANN mit Äpfelsäure u. konz.  $H_2SO_4$  in 6-Isoamyl-7-oxycumarin,  $C_{14}H_{16}O_3$ , übergeführt; farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 108—110°. — Diazomethan ebenso wie  $CH_3J$  führten in 6-Isoamyl-7-methoxycumarin,  $C_{16}H_{18}O_3$  (I), über; farblose Tafeln aus Methylalkohol, F. 61—62°. (Bull. chem. Soc. Japan 8. 276—80. Sept. 1933. Sendai, Kaiserl. Univ. von Tohoku. [Orig.: engl.]) KRÖHNKE.

Heinrich Wieland, Friedrich Hölischer und Prafulla K. Bose, Weiteres zur Kenntnis des Vomicidins. Über Strychnosalkaloide. XIV. (XIII. vgl. C. 1933. II. 3282.) Vomicidin (C. 1932. I. 950) ist als Aminophenol weit empfindlicher als Strychnidin; es läßt sich auch leicht zu einem dimeren Farbstoff oxydieren. Katalyt. reduziert, gibt es wenig glatt Dihydrovomicidin, das aber gut durch elektrolyt. Red. des Dihydrovomicidins erhalten wird. — Trotz seines phenol. (OH) läßt sich Vomicidin mit Diazomethan nicht methylieren, wohl aber mit  $CH_3J$  u. Dimethylsulfat mit Alkali; auch Acetylierung gelang leicht. Dagegen gelang beim Dihydrovomicidin die O-Alkylierung oder O-Acylierung nicht direkt. Merkwürdig war die Rk. der durch Erhitzen beider Basen mit  $CH_3J$  erhaltenen Dijodmethylate mit  $CH_2N_2$ : es wurde sofort  $CH_3J$  abgespalten u. man erhielt die J-freien Phenolbetaine der beiden Basen. Oberhalb ihres F. lagern sie sich in die Phenoläther um, die nun im Gegensatz zu den Betainen in saurer Lsg. nicht zu Farbstoffen oxydiert werden:



Merkwürdig an diesen Vorgängen, die also auf einem Umweg die Phenoläther zugänglich machen, ist auch die leichte Abspaltbarkeit des  $CH_3J$  vom (b)N-Atom. — Das Phenolbetain des Vomicidins (II) gibt mit HJ Vomicidin-(a)-jodmethylat, dessen (OH) nun mit Diazomethan leicht methyliert wird zu O-Methylvomicidinjodmethylat; isomer damit ist das Anlagerungsprod. von  $CH_3J$  an Vomicidinmethyläther (III), das auch aus Vomicidin u.  $CH_3J$  beim Erhitzen in A. auf dem W.-Bad entsteht; hier ist also (b)N quartär, denn die Oxydation in saurer Lsg. gibt blauvioletten Farbstoff. — Aus allem folgt, daß Stickstoff (b) im Vomicin geringer bas. ist als bei Strychnin-Brucin, was irgendwie durch die räumliche Nähe des vierten, noch nicht erschlossenen O-Atoms begründet sein muß. Daß bei der katalyt. Red. des Vomicidindichlormethylats keine Ringspaltung am (b)-N-Atom eintritt, wie in den von ACHMATOWICZ (C. 1933. I. 2546) untersuchten Fällen, hat wohl die gleiche Ursache. —  $CrO_3$  oxydierte bei 20°



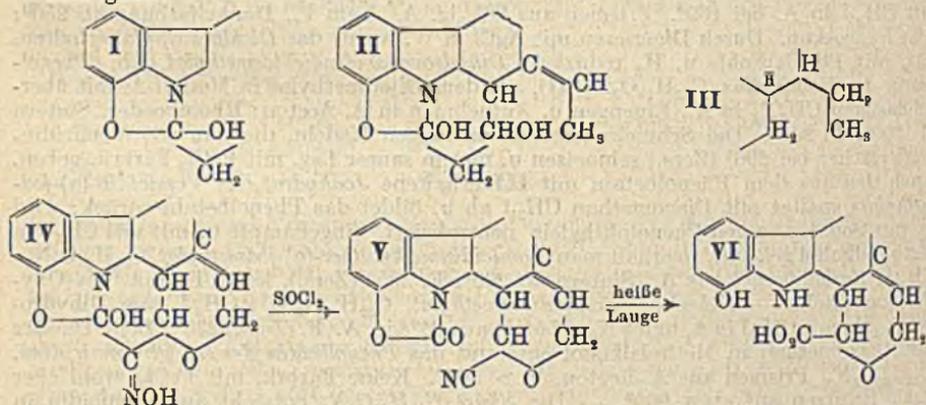
in geringer Ausbeute zur Säure  $C_{19}H_{21}O_8N_2$  mit wohl 3 Carboxylen, die beim Schmelzen lebhaft  $CO_2$  abspaltet; vorstehendes Bildungsschema ist möglich.

Versuche. Die verbesserte Darst. des *Vomicidins* (B) lieferte 80—85% Rohprod., aus A. farblose Stäbchen, Zers. 284°. Pyridin u. Acetylchlorid führten in 12 Stdn. bei 20° ins Hydrochlorid des Acetylderiv. über, das mit Ä. gefällt u. mit Bicarbonat- $CHCl_3$  zers., *Acetylvomicidin*,  $C_{21}H_{28}O_4N_2$ , gab; bräunliche Prismen aus 90%ig. A. F. (Zers.) 229—230°. Unl. verd. NaOH, mit  $FeCl_3$  in saurer Lsg. tief violettblau; bei einem nicht mehr reproduzierbaren Ansatz wurden aus A. farblose Nadelbüschel vom F. (Zers.) 304—305° erhalten; ll. W., mit  $FeCl_3$  rot, dann blau; die Analysen stimmten auf  $C_{21}H_{30}O_6N_2$ (?) — *Dihydrovomicidin*,  $C_{22}H_{28}O_3N_2$ , wurde erhalten 1. aus Dihydrovomicin durch elektrolyt. Red. wie sonst, bis NaOH in einer Probe keine Fällung mehr gibt; Isolierung mit Soda- $CHCl_3$ : 70—80% Ausbeute. Etwas gelbliche Prismen aus verd. A., Zers. 296—298°, Sintern ab 278°, schwierig zu trocknen, da bei 110° noch  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  zurückgehalten wird; wl. in A. u. Aceton, l. in W. u.  $CHCl_3$ , in saurer Lsg. durch Oxydationsmittel blauviolett; die alkal. Lsg. ist autoxydabel (grün); das saure Sulfat,  $C_{22}H_{28}O_3N_2 \cdot 2 H_2SO_4$ , rhomb. Krystalle aus W. + Ä. zeigte  $[\alpha]_D^{20} = +37,57^\circ$ . — 2. Durch katalyt. Red. von Vomicidin mit  $PtO_2$  in verd. A. bis zur Aufnahme von 1,8—1,9 Mol.  $H_2$  usw. Grünliche Nadeln aus A.- $CHCl_3$ . F. u. Misch-F. mit Dihydrovomicidin: 290—292° (Zers.). — *Vomicidinmethyläther* (III),  $C_{22}H_{25}O_2N_2 \cdot (OCH_3)$ , wurde aus Vomicidin erhalten 1. mit  $CH_3J$  u. Alkali unter  $N_2$  durch Kochen, dann Einengen im Vakuum. Schwach bläulich-grüne Nadelbüschel aus  $CHCl_3$ -A. F. (Zers.) 294°. Unl. in W. u. Alkali, wl. in A., l. in  $CHCl_3$ ; mit  $FeCl_3$  in saurer Lsg. intensiv blauviolett. 2. Mit Dimethylsulfat u. Alkali durch Schütteln unter  $N_2$  usw. F. 295° (Zers.). — Vomicidin u.  $CH_3J$ : a) *Jodmethylat des Vomicidinmethyläthers*,  $C_{22}H_{28}O_3N_2 \cdot CH_3J$ , durch Kochen von Vomicidin in absol. A. mit  $CH_3J$ . Prismen aus verd. A., F. > 300°, Sintern u. Bräunung ab 280°; Farbrk. mit Oxydationsmitteln positiv. Derselbe Stoff entstand aus Vomicidinmethyläther mit  $CH_3J$  in A. bei 100°. Sintern (aus verd. A.) ab 260°, wird dann braun ohne zu schmelzen. Rk. mit  $FeCl_3$  wie die des Vomicidins. b) *Dijodmethylat des Vomicidins*,  $C_{22}H_{26}O_3N_2 \cdot 2 CH_3J$  (I), aus Vomicidin mit  $CH_3J$  in A. bei 100°. Prismen aus 90%ig. A. Kein F., Dunkelfärbung ab 250°; sehr hygroskop. Durch Digerieren mit  $AgCl$  in W. wurde das *Dichlormethylat* erhalten, das, mit Pd-Tierkohle u.  $H_2$  reduziert, *Dihydrovomicidindichlormethylat* gab. *Phenolbetain des Vomicidins*,  $C_{23}H_{28}O_3N_2$  (II), aus dem Dijodmethylat in Methyl-A. mit überschüssigem  $CH_2N_2$  in Ä., Einengen u. Aufnehmen in A.-Aceton: Rhomboeder, Sintern ab 200°, F. 246°. Die Schmelze erstarrt zu langen Nadeln, die nun wie Vomicidinmethyläther bei 296° (Zers.) schmelzen u. nun in saurer Lsg. mit  $FeCl_3$  Farbrk. geben. Auch das aus dem Phenolbetain mit HJ erhaltene *Jodhydrat des Vomicidin-(a)-jodmethylats* spaltet mit Diazomethan  $CH_3J$  ab u. bildet das Phenolbetain zurück; wird es mit Sodalsg. gegen Phenolphthalein neutralisiert, eingedampft u. mit viel  $CH_3J$  in Methylalkohol gekocht, so erhält man *Vomicidinmethyläther-(a)-jodmethylat*,  $C_{22}H_{28}O_3N_2 \cdot CH_3J$ ; Nadelbüschel aus A., Sintern ab 200°, F. 295° (Zers.), keine Farbrk. mit Oxydationsmitteln. — *Dihydrovomicidindijodmethylat*,  $C_{22}H_{28}O_3N_2 \cdot 2 CH_3J$ , aus Dihydrovomicidin mit  $CH_3J$  in A. unter  $N_2$ . Nadeln aus 90%ig. A. F. (Zers.) 230°. Beim Umsatz mit Diazomethan in Methylalkohol entstand das *Phenolbetain des Dihydrovomicidins*,  $C_{23}H_{30}O_3N_2$ , Prismen aus A.-Aceton, F. > 300°. Keine Farbrk. mit  $FeCl_3$ , wohl aber nach Erhitzen auf etwa 200°. — Die Säure  $C_{19}H_{21}O_8N_2$  entsteht aus Vomicidin in  $H_2SO_4$ - $H_2O$  u. wss.  $CrO_3$  bei 0°, dann 20°. Die Farbe ist erst tiefviolett, dann scheidet sich braunes Chromat aus, das wieder in Lsg. geht. Aufarbeiten wie sonst hinterließ hellbraunen Lack. Weiter Isolierung über das Bleisalz. — Die gegen Lackmus stark saure Verb. bildet aus h. W. Polyeder, F. 242° (Aufschäumen), titriert sich gegen Thymolphthalein zweibas. — In HCl gab Vomicidin mit weniger  $CrO_3$  nach Zugabe von  $SO_2$ -Lsg., Erwärmen, Zn-Zugabe mit KJ das Jodid der dimeren Base; diese selbst entstand daraus mit Pyridin in Methylalkohol durch Verreiben. Das *Hydrochlorid des Divomicidyls*,  $C_{44}H_{50}O_6N_4 \cdot 4 HCl$ , kam aus 2-n. HCl in schwach gelblichen hexagonalen Blättchen. Kein F., an der Luft allmählich violettbraun. — Das *Chlorhydrat*  $C_{16}H_{20} \cdot O_4N_2 \cdot 2 HCl$ (?) eines  $CrO_3$ -Abbauprod. des Dihydrovomicidins konnte noch nicht näher untersucht werden. (Liebig's Ann. Chem. 507. 69—82. 23/10. 1933. München.)

KRÖHNKE.

Heinrich Wieland und Georg Varvoglis, *Über Desoxyvomicin und Isonitrosovomicin. Über Strychnosalkaloide*. XV. (XIV. vgl. vorst. Ref.) I. HJ-Red. von Vomicin liefert *Desoxyvomicin*,  $C_{22}H_{21}O_3N_2$  (C. 1929. I. 2885), in dem vielleicht das O-Atom

der vermuteten tertiären OH-Gruppe, vielleicht auch das der vermuteten Ätherbrücke beseitigt ist. — Elektrolyt. Red. führt jedenfalls zum *Desoxyvomycinin*, das aber noch nicht isoliert werden konnte. Im *Desoxyvomycin* ist aber die Gruppierung I sicher noch vorhanden. Ferner entstand eine neue *Dihydroverb.*  $C_{22}H_{26}O_3N_2$  (II), bei der vielleicht die Ätherbrücke hydrierend aufgespalten ist. — Bei der katalyt. Red. von *Desoxyvomycin* war unter anderem eine Base  $C_{22}H_{28}O_2N_2$  erhalten worden; diese entsteht nun auch katalyt. aus der genannten Dihydroverb., dem *Dihydrodesoxyvomycin*. Da sie nach Aufspaltung mit alkoh. KOH eine Aminosäure liefert, die in saurer Lsg. zu einem Farbstoff oxydiert wird, so ist in ihr die Gruppierung I noch erhalten. Die katalyt. Red. hat demnach wohl den O der Ätherbrücke, die vielleicht schon in  $C_{22}H_{26}O_3N_2$  geöffnet ist, entfernt, gemäß Formel III, die dem *Desoxystrychnin* von TAFEL (Liebigs Ann. Chem. 268 [1892]. 245) entspricht. Die Angaben über die Hydrierungsprodd.  $C_{22}H_{28}O_2N_2$  u.  $C_{22}H_{30}O_2N_2$  in der Originalarbeit von WIELAND u. OERTEL (l. c.) sind zu vertauschen; es wurde nun noch eine dritte Base gefunden,  $C_{22}H_{28}O_3N_2$ , in der vielleicht die Ätherbrücke gemäß II geöffnet u. außerdem die Doppelbindung hydriert ist. II. *Isonitrosovomycin* krystallisiert wie sein *Chlorhydrat* gut. Die BECKMANNsche Umlagerung mit Thionylchlorid gab neben viel Harz die um 1 Mol.  $H_2O$  ärmere Base  $C_{22}H_{21}O_4N_3$ , die in Alkali unl. ist. Mit wss. Lauge werden h.  $CO_2$  u.  $NH_3$  abgespalten gemäß  $C_{22}H_{21}O_4N_3 + 3 H_2O \rightarrow C_{21}H_{21}O_5N_2 + CO_2 + NH_3$ . In der  $C_{22}$ -Base ist (a)-N noch mit einer negativen Gruppe besetzt (keine Farbrk. mit Oxydationsmitteln), in der  $C_{21}$ -Säure aber, die intensive Farbrk. zeigt, ist dieser Stickstoff bas. geworden, wohl sekundär. Danach lassen sich die Einww. von Thionylchlorid u. wss. Lauge gemäß den Formeln IV (*Isonitrosovomycin*) bis VI erklären. V ließ sich katalyt. in die *Dihydroverb.* überführen. VI erscheint als *Norvomycinsäure*, denn Diazomethan führt 2 Methoxylgruppen ein. Warum bei dem Übergang  $V \rightarrow VI$  nicht wie bei dem V analogen Stoff aus Strychnin die Nitrilgruppe als HCN abgespalten u. der Ätherring unter Bldg. einer Aldehydbase geöffnet wird (C. 1932. II. 67), läßt sich noch nicht sagen. — IV wurde zur *Aminobase* reduziert, die mit  $HNO_2$  das *Diazovomycin* gab.

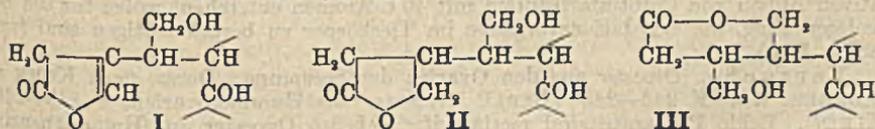


Versuche. I. Elektrolyt. Red. des *Desoxyvomycins* in starker  $H_2SO_4$  wie sonst. Dann unter Kühlung  $NH_3$ -Zugabe: heller Nd.; amorph, l. in Alkali, in saurer Lsg. sofort rotviolett; das zweifellos entstandene *Desoxyvomycinin*,  $C_{22}H_{26}O_3N_2$ , krystallisierte noch nicht. Durch Ä.-Extraktion des getrockneten Nd. erhielt man Prismen der Base  $C_{22}H_{26}O_3N_2$  (II?), F.  $161^\circ$ , unl. in Alkalien; keine Rk. mit  $FeCl_3$  in saurer Lsg., wohl aber nach Kochen mit KOH-Methyl-A. u. Ansäuern. Demnach ist der Lactamring noch erhalten. — Katalyt. Red. dieser Base (II?) mit  $PtO_2$  (Aufnahme = 2,6 Moll.  $H_2$ ) ergab lange Nadeln der unten beschriebenen Base  $C_{22}H_{28}O_2N_2$  (III), F. u. Misch-F.  $185^\circ$ . — Katalyt. Red. des *Desoxyvomycins* in Eg. mit  $PtO_2$  führte in 8 Stdn. zur Aufnahme von 3 Moll.  $H_2$ ; durch  $NH_3$ -Fällung u. Aufnehmen in Methylalkohol krystallisierte ein Gemisch. Ä.-Extraktion trennte daraus die Base  $C_{22}H_{28}O_2N_2$  (III) ab; Nadeln aus Methylalkohol, F.  $185^\circ$ , Sintern ab  $182^\circ$ .  $[\alpha]_D = +61,0^\circ$  in  $CHCl_3$ . — Aus dem in Ä. Ungel. erhält man durch Fraktionieren mit Methylalkohol:  $C_{22}H_{30}O_2N_2$ , große Prismen, F.  $211^\circ$ , u.  $C_{22}H_{28}O_3N_2$ , rhomb. Prismen, F.  $220^\circ$ . Ausbeute an III etwa 40%, an den beiden anderen Basen etwa je 10%. — II. *Isonitrosovomycin*,  $C_{22}H_{23}O_5N_3$ , aus *Vomycin*

in A., Äthylnitrit u. Zugabe von Na-Äthylat bei 40° unter N<sub>2</sub> in 3 Stdn. Temp. später 55°, zum Schluß 1 Stde. 60°. Verdampfen des A., Aufnehmen in W., Filtrieren, Zusatz von Eg., Filtrieren u. Zusatz von NaHCO<sub>3</sub>. Das *Chlorhydrat* bildet aus 30%<sub>ig</sub>. A. schwach gelbe, lanzettförmige Krystalle, bei 250° dunkel, F. > 350°. Daraus die Base mit Bicarbonat: gelbliche Prismen aus CHCl<sub>3</sub>-A.; kein F.; ll. in Alkalien, wl. in A., W., Ä.; mit FeCl<sub>3</sub> schwach rot. Ausbeute 65—70%. — BECKMANNsche Umlagerung mit Thionylchlorid (12 cem auf 2 g) bei Siedehitze, Verdampfen u. vorsichtiges Alkalischemachen, Ausschütteln mit CHCl<sub>3</sub> führte zu 20—22% des *Carbaminsäurelactons* C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (V), Prismen mit aufgesetzten Pyramiden aus A. F. 218° (geringe Bräunung). — *Norvomicinsäure*, C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, daraus durch Kochen bis zur Lsg. mit 2-n. NaOH u. Säuern mit Eg. Reinigung aus NaOH/Eg.: hexagonale Blättchen. F. > 350°, bei 320° schwarz. 60—70% Ausbeute. Mit FeCl<sub>3</sub> karminrot, die Lsg. in Alkalien wird an der Luft blau. — Die Säure geht in methanol. Lsg. mit Diazomethanlsg. in Ä. in *O-Methylnorvomicinsäuremethylester*, C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, über, rosettenförmige Nadeln aus Methylalkohol. F. 194°. Die katalyt. Red. von V mit PtO<sub>2</sub> in A. gab vierseitige Tafeln von C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. F. aus A. 208°. — Red. des Isonitrosovomicins mit Zn-HCl führte zu Nadeln des *ZnCl<sub>2</sub>-Doppelsalzes* der *Aminobase*, das, in W. gel., bei 0° mit NaNO<sub>2</sub> versetzt wurde. Lösen des gelben Nd. in wenig verd. A. u. Zusatz von festem Na-Acetat gab *Diazovomicin*, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>; gelbe Prismen aus Aceton; ab 200° dunkel, kein F. Lebhaftes N<sub>2</sub>-Entw. mit 7-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Liebigs Ann. Chem. 507. 82—91. 23/10. 1933. München.)

KRÖNKE.

Walter A. Jacobs und Robert C. Elderfield, *Die Digitalisglykoside*. VII. *Die isomeren Dihydrogitoxigenine*. (VI. vgl. C. 1933. II. 2826; vgl. auch C. 1929. I. 82.) Gitoxigenin nimmt bei der katalyt. Hydrierung 1 Mol. H<sub>2</sub> auf unter Bldg. zweier Dihydroderiv. (vgl. WINDAUS, WESTPHAL u. STEIN, C. 1928. II. 2026). Die n. Form ist das  $\alpha$ -*Dihydrogitoxigenin* vom F. 212°, wie ein Vergleich mit den Drehungen anderer Geneine u. ihrer Dihydroverbb. zeigt. Beide Isomeren ändern in Eg.- oder Pyridin-NH<sub>3</sub>-Lsg. ihre Drehung unter Einstellung eines Gleichgewichtes, in dem die  $\beta$ -Form (F. 242°) vorherrscht. Da Dihydrodigitoxigenin, das sich von Dihydrogitoxigenin nur durch das Fehlen der „*Extrahydroxylgruppe*“ (OH<sub>b</sub>) unterscheidet, diese Mutarotation nicht zeigt, liegt die Annahme nahe, daß die Isomerisation in einer Umesterung besteht, an der OH<sub>b</sub> beteiligt ist. Die Ergebnisse der Verseifung u. Acylierung bestätigen diese Anschauung. Die Verseifung ergibt bei beiden Formen die gleiche *Dihydrogitoxigeninsäure*, die sich — vorwiegend zur  $\beta$ -Form — relacetonisieren läßt. Dagegen zeigen sich Unterschiede bei der Acetylierung. Sd. Acetanhydrid führt die  $\alpha$ - wie die  $\beta$ -Form in  $\beta$ -*Dihydrogitoxigenindiacetat* über, das aus der  $\beta$ -Form auch mittels Pyridin-Acetanhydrid erhalten werden kann. Die entsprechende  $\alpha$ -Form ist nur durch Hydrierung von Gitoxigenindiacetat zugänglich, da  $\alpha$ -Dihydrogitoxigenin mit Pyridin-Acetanhydrid nur eine Acetylgruppe aufnimmt. Dieses Monoacetylderiv. läßt sich in die zugehörige  $\beta$ -Form umlagern, OH<sub>b</sub> ist also resistent gegen diese Reagenzien. Die Benzoylierung führt beide Formen in die entsprechenden Dibenzoate über. Sämtliche Diacylderiv. zeigen keine Mutarotation, die Umesterung wird also verhindert. — Ein Zusatz von ZnCl<sub>2</sub> beschleunigt die Acetylierung so erheblich, daß sie schneller verläuft, als die Umesterung. Man erhält unter gleichzeitiger Abspaltung der tertiären OH<sub>1</sub> *Anhydro- $\alpha$ -u.  $\beta$ -dihydrogitoxigenindiacetat*, das sich nicht hydrieren läßt. — Die Oxydation der Dihydrogitoxigenine führte zu Ergebnissen, die von früheren abweichen. Die  $\alpha$ -Form ergab 40%  $\alpha$ -*Oxodihydrogitoxigenon*, nur Spuren der Säure C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub> u. ein neutrales, nicht krystallisierendes Prod. Das  $\beta$ -Isomere führte zu 25% Säure, C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>, 15% einer neutralen Verb. C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>, die nach der Verseifung einbas. zu sein schien u. nicht krystallinem Material. Die Drehungen der Oxydationsprodd. haben ähnliche Größenordnungen wie das Ausgangsmaterial. — Die W.-Abspaltung aus  $\alpha$ -Oxodihydrodigitoxigenon erfaßt in saurer Lsg. fraglos die tertiäre OH<sub>1</sub>. In alkal. Lsg. wird vermutlich zunächst die Carbonylgruppe, die aus OH<sub>b</sub> entstanden ist, enolisiert, woraus auf eine 1,4-Stellung von OH<sub>1</sub> u. OH<sub>b</sub> zu schließen ist. Da andererseits OH<sub>b</sub> in  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Stellung zu der Lactoncarbonylgruppe stehen muß, um eine Umesterung möglich



zu machen, ergibt sich als wahrscheinlichste Formel für Gitoxigenin I, für  $\alpha$ -u.  $\beta$ -Dihydrogitoxigenin II u. III.

Versuche. *Dihydrogitoxigenin*,  $C_{23}H_{36}O_6$ . Gitoxigenin wird in A. in Ggw. von Platin hydriert.  $\alpha$ -Form, Tafeln vom F. 212—213°,  $[\alpha]_D^{20} = +42^\circ$  (Pyridin,  $c = 0,5$ ).  $\beta$ -Form, Nadeln vom F. 242—244°,  $[\alpha]_D = -57^\circ$  ( $CH_3OH$ ,  $c = 0,25$ ). — *Umlagerung*. Die  $\alpha$ -Form ändert die Drehung in 80°/ig. Egl. von  $+7,5^\circ$  (nach 10 Min.) bis  $-40^\circ$  (5 Stdn.),  $+42^\circ \rightarrow -33^\circ$  in Pyridin.  $\beta$ -Form in 80°/ig. Egl.  $[\alpha]_D = -65^\circ \rightarrow -48^\circ$ , in Pyridin  $-82^\circ \rightarrow -34^\circ$ . — *Dihydrogitoxigeninsäure*,  $C_{23}H_{36}O_6$ . Aus  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Dihydrogitoxigenin mit alkoh. NaOH. F. etwa 170°, wird wieder fest u. schm. dann bei 235°.  $[\alpha]_D = +22^\circ$  (A.,  $c = 0,545$ )  $\rightarrow -37^\circ$  unter Übergang ins Lacton. —  $\alpha$ -*Dihydrogitoxigenindiacetat*,  $C_{27}H_{40}O_7$ . Durch Hydrierung von Gitoxigenindiacetat. F. 213°,  $[\alpha]_D^{20} = +61^\circ$  (Pyridin,  $c = 0,5$ ). —  $\alpha$ -*Dihydrogitoxigeninmonoacetat*,  $C_{25}H_{38}O_6$ . Die Dihydroverb. wird bei Raumtemp. mit Acetanhydrid-Pyridin behandelt. Blättchen aus A. vom F. 206—208° ohne klar zu schm.  $[\alpha]_D^{23} = +35^\circ$  (Pyridin,  $c = 0,626$ )  $\rightarrow -32^\circ$  nach 18 Stdn. —  $\beta$ -*Dihydrogitoxigeninmonoacetat*. Aus dem vorigen mit 80°/ig. Egl. Blättchen aus A. vom F. 224—226°,  $[\alpha]_D^{23} = -82^\circ$  (Pyridin,  $c = 0,82$ ). —  $\beta$ -*Dihydrogitoxigenindiacetat*,  $C_{27}H_{40}O_7$ . Aus der  $\alpha$ -u.  $\beta$ -Dihydroverb. mit sd. Acetanhydrid oder der  $\beta$ -Form in Ggw. von Pyridin bei 20°. Nadeln vom F. 242°,  $[\alpha]_D^{22} = -77^\circ$  (Pyridin,  $c = 0,765$ ). —  $\alpha$ -*Dihydrogitoxigenindibenzoat*,  $C_{37}H_{44}O_7$ . Flache Nadeln aus A.-Chlf. vom F. 253°,  $[\alpha]_D^{20} = +52^\circ$  (Pyridin,  $c = 0,425$ ).  $\beta$ -Form. Nadeln vom F. 233°,  $[\alpha]_D^{20} = -45^\circ$  (Pyridin,  $c = 0,54$ ). — *Anhydro- $\alpha$ -dihydrogitoxigenindiacetat*,  $C_{27}H_{38}O_6$ . Das  $\alpha$ -Dihydrogenin wird mit Acetanhydrid-ZnCl<sub>2</sub> auf 70° erhitzt. Lange Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH vom F. 208° nach Sintern ab 120°,  $[\alpha]_D^{23} = +82^\circ$  (Pyridin,  $c = 0,515$ ) Analog die  $\beta$ -Form, Nadeln vom F. 157°,  $[\alpha]_D^{25} = -34^\circ$  (Pyridin,  $c = 0,955$ ). — *Oxydation von  $\alpha$ -Dihydrogitoxigenin*. Um die Umlagerung zu verhindern, wird zu der Mischung von wss. Chromsäure u. Substanz Egl. zusetzt. Aufarbeitung nach den früheren Angaben. Man erhält  $\alpha$ -*Oxidihydrogitoxigenon* vom F. 219—222°,  $[\alpha]_D = +92^\circ$  (Aceton,  $c = 0,425$ ). — *Oxydation der  $\beta$ -Form*. Aus der Chlf.-Lsg. der neutralen Oxydationsprod. werden durch wenig Ä. Krystalle gefällt, die aus Aceton umgel. werden u. die Zus.  $C_{22}H_{34}O_5$  haben. F. 228°,  $[\alpha]_D^{20} = -42^\circ$  (Aceton,  $c = 0,235$ ). (J. biol. Chemistry 100. 671—83. Mai 1933. New York, ROCKEFELLER-Inst. für medicin. Forschg.)

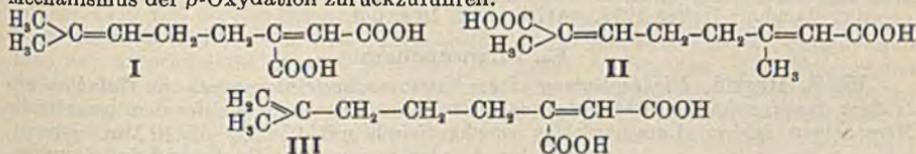
ERLBACH.

Richard Kuhn, Edgar Lederer und Adam Deutsch, I. *Astacin* aus den Eiern der Seespinne (*Maja squinado*). (Vgl. KUHN u. LEDERER, C. 1933. I. 3327.) Die roten Eier der Seespinne enthalten nach MALY (Mh. Chem. 2 [1881]. 351) zwei Farbstoffe, *Vitello-rubin* u. *Vitello-lutein*. Der erste konnte in violetten, metall. glänzenden, in der Durchsicht granatroten Blättchen vom Zers.-Punkt 242—243° erhalten werden. Bei der Vorsicht erhält man *Astacin* (I). Der Farbstoff gleicht in seinen Eigg. dem „*Ovoester*“ von I u. ist vielleicht mit diesem ident. *Viellolutein* ist ident. mit  $\beta$ -*Carotin*. I ist unter den Crustaceen weit verbreitet, dagegen konnte es in einigen anderen Meerestieren nicht nachgewiesen werden. — Für I kommen die Formeln  $C_{27}H_{38}O_3$  u.  $C_{36}H_{44}O_4$  in Betracht. *Na-Salz* u. *Acetylverb.* sprechen für erstere. Bei der Verteilung zwischen Bzn. u. 90°/ig. Methanol geht I entgegen einer früheren Angabe in die untere Schicht. Auf Zusatz von W. läßt es sich in das Bzn. treiben. Im Gegensatz zu anderen Carotinoidcarbonsäuren reagiert es nicht mit  $CH_3N_2$  u. wird von CaCO<sub>3</sub> kaum adsorbiert. Mit n. Sodalsg. läßt es sich nicht in der unteren Schicht halten wie mit verd. NaOH. Vff. schließen daraus, daß die Alkalisalze Salze einer Carbonsäure sind, I aber ein Lacton ist. Mit Dimethylsulfat u. NaOH entsteht ein *Methylester*. Das dritte O-Atom gehört einer alkoh. OH-Gruppe an. Mit Essigsäureanhydrid in Pyridin entsteht eine *Acetylverb.*, mit  $CH_3MgJ$  1 Mol. CH<sub>4</sub>. I ist also als Oxyllacton aufzufassen. Bei der katalyt. Hydrierung wurden bis zu 10,94 Mole H<sub>2</sub> aufgenommen. Mit HJ entsteht ein farbloses, krystallin. *Reduktionsprod.* Bei der Oxydation mit Chromsäure werden 5 Mole *Essigsäure* gebildet. Daraus ergibt sich, daß 5 dehydrierte Isoprenreste am Aufbau des Moleküls beteiligt sind. I ist also ein Carotinoid. — Die Crustaceenfarbstoffe dürften ähnlich wie die pflanzlichen Carotinoidcarbonsäuren durch enzymat.-oxydativen Abbau von Carotinfarbstoffen mit 40 C-Atomen entstehen, wobei für die besonderen Eigg. die Oxydationsvorgänge im Tierkörper zu berücksichtigen sind (vgl. nachst. Ref.).

Versuche. *Ovoester* aus den Ovarien der Seespinne. Darst. nach KUHN u. LEDERER, l. c. F. 242—243° (BERL). *Ovoester* aus Hummerovarien, F. 245—246° (KLEIN). Beide Präparate sind methoxylfrei, ebenso *Ovoester* aus Hummerpanzer.

An gewöhnliches u. aktiviertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird der Ovoester stark adsorbiert, Elution gelingt weder mit Pyridin-Methanol noch mit Bzl.-Methanol. — *Acetylascarin*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_4$ . Aus I mit Acetanhydrid in Pyridin 16 Stdn. bei Zimmertemp. Schwarzviolette Nadeln aus Pyridin-W. Zers.-Punkt  $235^\circ$  (unkorr.). (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 220. 229—34. 5/10. 1933. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. mod. Forschung, Inst. f. Chemie.) SCHÖN.

**Richard Kuhn und Kyriako Livada**, II. *Über den Einfluß von Seitenketten auf die Oxydationsvorgänge im Tierkörper.* (I. vgl. vorst. Ref.). Für den Abbau der Carotinfarbstoffe im tier. Körper ist neben den Resorptionsverhältnissen ihre konstitutive Eigenart maßgebend. Vff. studieren den Abbau arom. Verb., die in ungesätt. Seitenketten  $\alpha$ - u.  $\beta$ -substituiert sind, sowie von ungesätt. aliph. Verb. Nach KAY u. RAPER (C. 1922. III. 932. 1924. I. 2442) wird  $\alpha$ -Methyldihydrozimtsäure zu Hippursäure abgebaut. In Übereinstimmung damit konnte bei Verfütterung von  $\alpha$ -Methylzimtsäure 30% Hippursäure erhalten werden, während keine unveränderte Säure ausgeschieden wurde.  $\alpha$ -Äthylzimtsäure wird dagegen zu 30% unverändert ausgeschieden, ohne daß Hippursäure gebildet wird. Von der isomeren  $\alpha$ -Benzylcrotonsäure werden 50% unverändert ausgeschieden, Hippursäure tritt nicht auf. — Im Gegensatz zur  $\alpha$ -Verb. wird  $\beta$ -Methylzimtsäure nur schwer angegriffen. Hunde scheiden sie an Glykokoll gepaart aus, Kaninchen zu 2—5% gepaart, zu 30% in freiem Zustand. Die gepaarte Säure wurde synthetisiert. Ähnlich verhält sich  $\beta$ -Methyldihydrozimtsäure, von der 20—25% gepaart, 30—35% in freier Form ausgeschieden werden. Aus  $\beta$ -Styrylcrotonsäure entsteht keine Hippursäure. Bei großen Gaben wurde sehr wenig Benzoesäure neben einem komplizierten Gemisch erhalten. Auch  $\beta$ -Methyl- $\delta$ -phenylvaleriansäure wird im Gegensatz zu  $\delta$ -Phenylvaleriansäure (KNOOP u. OESER, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 89 [1914]. 141) nicht zu Benzoesäure abgebaut. Bei Verfütterung von Geraniumsäure, Citral u. Geraniol an Kaninchen erhielt HILDEBRANDT (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 45 [1901]. 110) eine Säure, der er die Konst. I zuschrieb. Vff. erhielten sie aus Citral. Sie enthält 2 Doppelbindungen, gibt aber beim Ozonabbau kein Aceton (KUHN u. ROTH, C. 1932. II. 3217). Es dürfte daher nicht die  $\beta$ -ständige, sondern eine endständige  $\text{CH}_3$ -Gruppe oxydiert worden sein (II). Jedoch ist nach Unters. von BRADFIELD, PERFOLD u. SIMONSEN (C. 1933. I. 785) Formel III nicht ausgeschlossen.  $\omega$ -Oxydation wurde bei n-Alkylbenzolen schon von THIERFELDER u. KLENK (C. 1925. I. 861) beobachtet. — Die Erschwerung des Abbaues durch  $\beta$ -ständige Methylgruppen ist zweifellos auf den Mechanismus der  $\beta$ -Oxydation zurückzuführen.



Versuche. *d,l*-Tetrahydro- $\beta$ -styrylcrotonsäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Aus  $\beta$ -Styrylcrotonsäure (KUHN u. HOFFER, C. 1932. I. 3050) durch katalyt. Hydrierung mit  $\text{PtO}_2$  in Eg. Farbloses Öl,  $\text{Kp.}_{18}$   $178^\circ$ . —  $\beta$ -Methylcinnamoylglycin,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ . Aus  $\beta$ -Methylzimsäurechlorid mit 2 Teilen Glykokolläthylester in Bzl. u. alkal. Verseifung, F.  $145^\circ$  aus Essigester. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 220. 235—46. 5/10. 1933. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. med. Forschung, Inst. f. Chemie.) SCHÖN.

**Jacques Errera und Yehuda Hirshberg**, *Potentiometrische Analysen von reinen tierischen Proteinen.* Die potentiometr. Messungen des pH ergaben für die untersuchten Proteine folgende isoelektr. Punkte (Durchschnitt): Eialbumin  $\text{pH}$  4,75; Serumalbumin (Hundeserum)  $\text{pH}$  5,45; Hämoglobin (Pferdeblut)  $\text{pH}$  6,55 u. Caseinogen (HAMMARSTEN)  $\text{pH}$  5,7. Anschließend wurde mittels potentiometr. Titration die stöchiometr. Beziehung der Rk. zwischen Protein u. Säure bzw. Base festgestellt. Dann wurden die Grammäquivalente der Proteine berechnet, die 1 g —OH- bzw. —H-Ion binden. Folgende Dissoziationskonstanten wurden bestimmt: Eialbumin:  $K_a$   $3,6 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_b$   $2,8 \cdot 10^{-11}$ ; Serumalbumin:  $K_a$   $5,5 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_b$   $2,7 \cdot 10^{-10}$ ; Hämoglobin:  $K_a$   $1,2 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_b$   $7,6 \cdot 10^{-10}$ ; Caseinogen:  $K_a$   $5,0 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_b$   $3,0 \cdot 10^{-10}$ . Zum Schluß wurden die freien Carboxyl- u. Aminogruppen pro Proteinmolekül bestimmt: Eialbumin: Mol.-Gew. 34 500, COOH-Gruppen 10,  $\text{NH}_2$ -Gruppen 1,9; Serumalbumin: Mol.-Gew. 67 500, COOH-Gruppen 12,3,  $\text{NH}_2$ -Gruppen 5,2; Hämoglobin: Mol.-Gew. 68 000, COOH-Gruppen 10,  $\text{NH}_2$ -Gruppen 7,4; Caseinogen: Mol.-Gew. 98 000, COOH-Gruppen 114,  $\text{NH}_2$ -Gruppen 19,6.

Zur Überprüfung der potentiometr. Methode wurden Messungen an frisch gefälltem BaSO<sub>4</sub> durchgeführt. Die Verss. ergaben, daß bei den Unterss. an den Proteinen nur sehr schwache Adsorptionserscheinungen aufgetreten sein könnten. (Biochemie J. 27. 764—70. 1933. Brüssel, Univ.) MAHN.

Clarence E. Larson und David M. Greenberg, *Ein interessantes Löslichkeitsphänomen bei Gelatine*. Gelatine löst sich nur in konz. Essigsäure; für jede Temp. besteht eine bestimmte untere Konz.-Grenze, unterhalb der ein Lösen nicht mehr stattfindet, bzw. Flockung eintritt, wenn von höheren Konz. aus verd. wird. (J. Amer. chem. Soc. 55. 2798—99. Juli 1933. Berkeley, Californien, Univ. Medical School, Division of Biochemistry.) ROGOWSKI.

## E. Biochemie.

Nora Feichtinger, *Viscositätsänderung des Protoplasmas als Folge radioaktiver Bestrahlung*. In Fortsetzung früherer Verss. (C. 1930. I. 3449) findet Vf. bei Spirogyra, daß durch radioakt. Bestrahlung lebenden Plasmas durch schwache Bestrahlung Viscositätserniedrigung, durch starke Bestrahlung Viscositätserhöhung des Plasmas hervorgerufen wird. Die Wrkg. der verschiedenen Strahlenarten ist nicht spezif., sondern nur bedingt durch die Größe der absorbierten Energie. (Naturwiss. 21. 569—75. 589—90. 11/8. 1933. Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Chemie.) GÜNTHER.

F. Honcamp, *Die Bedeutung des Kaliums für den pflanzlichen und tierischen Organismus*. Das Vork., die Form u. die Kaliummengen im Tier- u. Pflanzenkörper werden besprochen. Die Behauptung: „Kein Leben ohne Kalium“ besteht zwar zu Recht, Kalium ist also ein Lebensstoff (Protoplasma, Bau-, Verwendungs- u. Regelungsstoffwechsel u. a.), die chem. Bedeutung u. physiol. Aufgabe des Kaliums an sich sind aber noch völlig ungeklärt, da die lebenswichtigen Funktionen niemals einem Mineralstoff allein zukommen, sondern immer nur bei Ggw. mehrerer ausgelöst werden. (Ernährg. d. Pflanze 29. 353—57. 373—77. 15/10. 1933. Rostock.) LUTHER.

H. A. Krebs, *Atmung und Gärung in lebenden Zellen*. Berlin: Junk 1933. (S. 209—231) gr. 8°. nn. M. 3.—

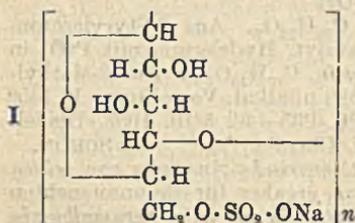
Aus: *Tabulae biologicae periodicae*. Bd. 3. < = *Tabulae biologicae*. Bd. 9.)

P. Lasareff, *Théorie ionique de l'excitation des tissus vivants*. Paris: Le François 1933. (240 S.) Br.: 40 fr.

T. R. Parsons, *Fundamentals of biochemistry in relation to human physiology*. 4th ed., rev. London: Heffer 1933. (447 S.) 8°. 10 s. 6 d. net.

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

W. Z. Hassid, *Die Isolierung eines Natriumschwefelsäureesters von Galaktan aus Irideae Laminarioides (Rhodophyceae)*. Zu Moss Beach in Kalifornien gesammelte Meeresalgen Irideae Laminarioides wurden frisch mit 95%ig. A. 10 Min. gekocht,



der A. abgossen, der Rückstand im SOXHLET-extraktor erst mit CH<sub>3</sub>OH, dann mit A. extrahiert u. aus dem Extrakt durch fraktioniertes Ausfällen aus wss. A. ein Natriumschwefelsäureester des Galaktans erhalten, schneeweiße Substanz, die FEHLINGSche Lsg. nicht reduziert, in W. eine kolloidale Lsg. von pH 6,8 bildet;  $[\alpha]_D^{20} = 69,2^{\circ}$  (nach 2 Umfällungen aus A.). 7-std. Kochen mit 2%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert ca. 54% Galaktose; der S-Geh. wurde gefunden zu 12%; der Geh. an Natriumschwefelsäureester zu 44,7%. Als vorläufige Strukturformel wird I in Vorschlag gebracht, in der n unbekannt ist. Da die Substanz faserartig ist, hat sie eher eine Ketten- als eine Ringstruktur. Das Na liegt wohl in Ionenform vor, da sowohl Elektrodialyse wie einfache Dialyse es prakt. ganz entfernt unter Bldg. eines sauren Schwefelsäureesters des Galaktans, amorphes körniges Pulver, dessen 1%ig. wss. Lsg. pH 3,6 hat. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4163—67. Okt. 1933. Berkeley, Univ. of Cal.) BEHRLE.

Marston Taylor Bogert und Simon J. Marion, *Eine chemische Untersuchung des ätherischen Öls von Sarothra gentianoides L. und die Entdeckung von n-Nonan darin*. Dampferdest. der gesamten grünen Pflanzen, einschließlich der Wurzeln, von Sarothra gentianoides L., die in den Jahren 1925—1929 Ende August u. Anfang September

im Staate Nordcarolina gesammelt waren, lieferte 0,072—0,222% an grobenteils aus fl. acycl. KW-stoffen bestehendem, gelblichgrünem, angenehm riechendem Öl,  $D_{20}^{20}$  0,7665;  $n_D^{20} = 1,4262$ ;  $[\alpha]_D = +6,39^\circ$ ; VZ. 4,43; EZ. 3,85; VZ. nach Acetylierung 17,35. Es enthält mindestens 20% *n*-Nonan, das zum Vergleich auch ausgehend vom *n*-Heptaldehyd u.  $C_2H_5MgBr$  synthetisiert wurde,  $Kp_{760}$  149,5—150,5°;  $D_{20}^{20}$  0,712;  $F. = 51^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4055$ . Ferner finden sich darin ein niedrigs. opt.-akt. Olefin, wahrscheinlich ein Octen, nicht identifizierte Terpene u. Sesquiterpene,  $\alpha$ -Terpineol, Geraniol, Spuren von Phenolen, Aldehyden u. Ketonen. An Säuren wurde nach der Analyse der Ag-Salze die Ggw. von Capron- u. Caprylsäure erschlossen. (J. Amer. chem. Soc. 55. 4187—94. Okt. 1933. New York, Columbia Univ. u. Lenoir Rhyne Coll.) BEHRLE.

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

**Severian Buadze**, *Ein Beitrag zum Problem der hormonalen Beeinflussung des Kreatin-Kreatininstoffwechsels, unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Verhaltens von Gesamtstickstoff, Harnsäure und Allantoin*. Die Wrkg. der Injektion einer Reihe Hormone auf die Ausscheidung von Gesamt-N, Harnsäure, Allantoin, Kreatin u. Kreatinin im Harn wurde bei Hunden näher untersucht. Thyroxin steigerte die Kreatin-Kreatinin u. Allantoinausfuhr deutlich, ohne gleichzeitige Vermehrung des Gesamt-N. Injektion von 2-mal 3 mg Adrenalin führte zu einer erheblichen Vermehrung der Kreatin-, Kreatinin-, Allantoin- u. Harnsäureausscheidung; Gesamt-N war kaum vermehrt. Menformen bewirkte eine elektive Erhöhung der Kreatin-Kreatininausscheidung, eine Erscheinung, die in guter Übereinstimmung mit der bekannten cycl. Kreatinurie bei der Frau steht. Prähormon u. Präphyson hatten keine einheitliche Wrkg. Insulin in nicht krampferregenden Dosen führte zu einer Verminderung der Allantoin- u. Gesamtkreatininausscheidung, auch der Gesamt-N war etwas vermindert. — Nach mehrfacher Injektion von 0,4 g Guanidincarbonat in 1—2 tätigen Abständen erfolgte eine deutliche Herabsetzung von Gesamt-N, Gesamtkreatinin u. Allantoin. Nach Parathormon ist im allgemeinen Gesamtkreatinin vermehrt, ebenso Gesamt-N; die anderen Werte schwankten stark. Bemerkenswert war, daß die gemeinsame Injektion von Guanidin u. Parathormon keine Veränderungen von der Norm bewirkte, daß also die Einw. des Guanidins auf den Stoffwechsel durch das Parathormon aufgehoben wird. (Z. ges. exp. Med. 90. 762—804. 7/10. 1933. Halle, Univ., Physiol. Inst.) WADEHN.

**B. Romeis**, *Über ein beinahe acht Jahre altes Hodentransplantat mit erhaltener inkretorischer Funktion*. Einem Kater wurden die beiden Hoden entfernt. Eine dünne Scheibe (210 mg) wurde aus dem einen Hoden herausgeschnitten u. in die Skrotalhöhle zurückgebracht. Nach anfänglich auftretenden Kastrationserscheinungen stellte sich der ursprüngliche sexuelle Zustand fast ganz wieder her. Das Transplantat wurde nach 8 Jahren histolog. untersucht. Es bestand fast ausschließlich aus LEYDIGSchen Zellen, die also zumindest bei der Katze das männliche Sexualhormon produzieren. (Klin. Wschr. 12. 1640—42. 21/10. 1933. München, Univ., Anat. Anst., Abt. f. exp. Biol.) WADEHN.

**W. Feldberg**, *Die Wirkung von Lentin (Carbaminoylcholinchlorid) auf die Nebennieren der Katze*. Nach Injektion von 0,05 mg Lentin in die Arteria coeliaca einer atropinisierten Katze mit verkleinertem Kreislauf, tritt nach etwa  $\frac{1}{4}$  Min. ein kräftiger Anstieg des Blutdruckes auf. Dieser Anstieg des Blutdruckes ist eine Folge des unter der Einw. des Lentins von den Nebennieren sezernierten Adrenalins; nach Entfernung der Nebennieren bleibt die Rk. aus. Die Wrkg. des Lentins ist wenig schwächer als die des Acetylcholins u. bleibt nach großen lähmenden Nicotindosen aus, sie ist also nicotinähnlich. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 168. 287—91. 1932. Berlin, Univ., Physiol. Inst.) WADEHN.

**Ancel Keys und J. B. Bateman**, *Die Reaktion der Branchien beim Aal auf Adrenalin und Pitressin*. Adrenalin hatte bei Perfusionsverss. einen ausgesprochenen vasodilatator. Effekt auf die Kiemen; die gleiche Adrenalinkonz. hatte eine starke konstriktor. Wrkg. auf die Systemgefäße. Die branchiale Sekretion der in Seewasser gehaltenen Kiemen hörte unter der Adrenalinwrkg. fast ganz auf, was der erhöhten Permeabilität der Kiemen u. der Vasodilatation zuzuschreiben ist. Pitressin hatte auf die Cl-Sekretion u. auf die Gefäßweite der branchialen Gefäße keinen deutlichen Effekt. — Die Vasodilatation der Koronargefäße des Herzens ist vielleicht als ein phylogenet. Erbe einer Gefäßrk. zu werten, die ursprünglich in den Kiemen entwickelt worden ist. (Biol. Bull. 63. 327—36. 1932. Cambridge, Physiol. Labor.) WADEHN.

**Mary C. Dawbarn und F. C. Farr**, *Untersuchung über den Jodgehalt der Schilddrüse des australischen Merinoschafes*. Analysiert wurden 700 Drüsen. Alter u. Geschlecht hatten — bei im einzelnen stark schwankenden Werten — keinen Einfluß auf den J-Geh. der Schilddrüse; hingegen hatte die Jahreszeit einigen Einfluß. Drüsen von Tieren, denen KJ-haltige Salzlecken zugänglich waren, hatten den durchschnittlichen J-Geh. (Commonwealth Australia J. Council sci. ind. Res. 6. 179—80. Aug. 1933. Adelaide, Univ., Animal Prod. Res. Found., Div. of Animal Nutr.) WADEHN.

**Werner Grab**, *Die Zusammenarbeit der Zellen und des Kolloids bei der inkretorischen Tätigkeit der Schilddrüse*. Die Bedeutung des Schilddrüsenkolloids als Stapelplatz für das Schilddrüsenhormon, das aus Thyroxin u. der ebenfalls wichtigen säurelös. Jodfraktion sich zusammensetzt, wird eingehend besprochen. Die Epithelzellen haben die Aufgabe, die jodhaltigen Stoffe des Blutes aufzufangen, umzubauen u. etwa auf das 500 000 fache in das Kolloid hinein anzureichern. Das histolog. Bild der Schilddrüse, das für physiol. Zustände gut über die Funktionsfähigkeit der Drüse berichtet, ist bei patholog. Verhältnissen nur unter Vorbehalt zu verwerten. (Klin. Wschr. 12. 1637—40. 21/10. 1933. Freiburg i. Br., Pharmakol. Inst.) WADEHN.

**Bruno Misske und Gerhard Schöne**, *Das Elektrokardiogramm bei Schilddrüsenüberfunktion*. Es werden eine Reihe von Beobachtungen, die an 200 Elektrokardiogrammen von Hyperthyreotikern gewonnen wurden, mitgeteilt. (Z. klin. Med. 125. 387—413. 23/10. 1933. Halle, Med. Univ. Klin.) WADEHN.

**Willard O. Thompson, Phebe K. Thompson und Lois F. N. Dickie**, *Mononatriumthyroxin, getrocknete Schilddrüse und ein unreines Natriumsalz des Thyroxins. Vergleich ihrer Wirkungen bei oraler Verabfolgung mit dem Effekt intravenös injizierten Thyroxins in alkalischer Lösung*. Die perorale Verabfolgung von Mononatriumthyroxin war nur  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$  so wirksam wie die intravenöse Wrkg. von Thyroxin in alkal. Lsg. Reines Thyroxin war oral noch weniger wirksam als die Mononatriumverb. Wirksamer als das Mononatriumthyroxin war Thyroxin SQUIBBS, das zum Teil aus Dinatriumverb. besteht, aber immer noch nur  $\frac{1}{2}$  so wirksam war wie Thyroxin intravenös. Die Löslichkeit der oral zu gebenden Präparate ist von wesentlichem Belang für die Resorption. (Arch. internal Med. 52. 576—92. Okt. 1933. Chicago, Rush Med. Coll., Presbyter. Hosp.) WADEHN.

**S. Uno**, *Über den Einfluß von Cyankali auf die Reticulocyten und über die Wirkung der Schilddrüse auf diesen Einfluß*. Nach Injektion von KCN u. den dadurch bedingten  $O_2$ -Mangel nimmt die Zahl der Reticulocyten zu. Wird auch etwas Schilddrüsenpulver gegeben, so bleibt die Steigerung der Reticulocyten aus. Die durch KCN hervorgerufene Oxydationsstörung wird also durch kleine Schilddrüsengaben beseitigt. (Folia endocrinol. japon. 9. 22—23. 20/7. 1933. Kyoto, Univ., I. Med. Klin. [Orig. japan., Auszug dtsh.]) WADEHN.

**S. Uno**, *Über den Einfluß der Schilddrüse und der Milz auf die Reticulocyten*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach Entfernung der Schilddrüse nahmen die Reticulocyten ab, nach Entfernung der Milz zu. Werden beide Organe entfernt, so nähert sich die Reticulocytenzahl wieder der Norm. Schilddrüse u. Milz sind in bezug auf die Reticulocyten Antagonisten. (Folia endocrinol. japon. 9. 23. 20/7. 1933. [Orig. japan., Auszug dtsh.]) WADEHN.

**J. Matsui**, *Über die Wirkung der Epithelzellen- und Kolloidsubstanz der Schilddrüse. II. Über den Einfluß der beiden Substanzen, weiter des Extraktes der mit Salzsäurealkohol behandelten Schilddrüse sowie des Rückstandes dieses Extraktes auf den Gaswechsel von normalen weißen Ratten*. Die Verfütterung der Epithelzellensubstanz oder der mit salzsauerm A. ausgezogenen Schilddrüse führte zu einer beträchtlichen Steigerung des Grundumsatzes; der respirator. Koeff. nahm ab. Verfütterung der Kolloidsubstanz oder des durch Extraktion mit saurem A. erhaltenen Auszuges oder Gaben von KJ bewirkten eine Senkung des Grundumsatzes; der respirator. Quotient nahm zu. (Folia endocrinol. japon. 9. 21—22. 20/7. 1933. Kyoto, Univ., I. Med. Klin. [Orig. japan., Auszug dtsh.]) WADEHN.

**Artur Bier**, *Therapie der Thyreotoxikosen mittels direkter Beeinflussung des vegetativen Nervensystems durch Ergocholin „Divag“*. Ergocholin „Divag“ enthält Secalealkaloide, kombiniert mit Pacyl. Die blutdrucksteigernde Wrkg. der Secalekomponente wird durch den Cholinester kompensiert. Bei Behandlung von Thyreotoxikosen bewährte sich das Präparat. (Wien. med. Wschr. 83. 877—78. 29/7. 1933. Berlin, Krankenhaus a. Urban.) FRANK.

**F. Silberstein, F. Gottdenker und G. Geiger, Thyreotropes Hormon und Fettstoffwechsel.** Bei Katzen, die 150 Meerschweincheneinheiten thyreotropes Hormon injiziert erhielten, kommt es häufig zu einem Anstieg des Blutfettes. Wird diese Injektion mit einer peroralen Belastung von 50 ccm Olivenöl kombiniert, so kommt es gewöhnlich zu einer Verringerung der alimentären Hyperglykämie u. gelegentlich zu einem völligen Ausbleiben des Fettanstieges; manchmal tritt sogar ein Absinken des Blutfettgeh. ein. Wurden Katzen, die bei der Fett-Hormon-Behandlung nicht mit einer Hyperlipämie geantwortet hatten, täglich mit kleinen Dosen thyreotropen Hormons 6 Tage lang behandelt, so ergab jetzt die Fett-Hormonbelastung keine Veränderung des Kurvenverlaufes. Wurde die Behandlung mit thyreotropem Hormon weiter 6 Tage fortgesetzt, so ergab die erneute Fett-Hormon-Belastung eine kräftige Hyperlipämie bei herabgesetztem Ausgangswert. (Klin. Wschr. 12. 1933. 5/8. 1933. Wien, Univ., Inst. f. allgem. u. exper. Pathol. u. S. Canning Childr.-Spit.) WADEHN.

**Ludolf Herold, Untersuchungen über den Wirkungsmechanismus der antithyreoiden Substanz aus Blut und Geweben.** Die antithyreoiden Substanz aus Blut u. Geweben (ANSELMINO u. HOFFMANN) wurde zugleich mit thyreotropen Hormon Ratten injiziert. Die nach Injektion von thyreotropem Hormon allein einsetzende Bascdowifizierung der Schilddrüse wird durch diese gleichzeitige Behandlung mit antithyreoider Substanz vollkommen verhindert. (Z. ges. exp. Med. 90. 684—88. 7/10. 1933. Düsseldorf, Med. Akad., Frauenklin.) WADEHN.

**B. Breitzner, Grundsätzliches zur Frage der Ätiologie des Kropfes.** Die endem. Struma scheint weniger eine Krankheit zu sein als ein Symptom, das auf Änderungen in den Bedürfnissen des Organismus eintritt oder das hervorgerufen wird durch besondere Einflüsse der Umwelt. Unter den Einflüssen der Umwelt darf heute der Jodmangel als einer der treibenden Faktoren mit Sicherheit genannt werden. (Klin. Wschr. 12. 1475—77. 23/9. 1933. Innsbruck.) WADEHN.

**Hans Januschke, Mastkuren mit Jod und andere klinisch verwendbare Jodwirkungen.** Kleinste Mengen von Jodglidine oder von Jodezsalbe (Dr. KLOPPER) bewirkten bei kurmäßiger Anwendung bei Kindern eine oft beträchtliche u. rasch sich vollziehende Gewichtszunahme. Bei Zufuhr etwas größerer Mengen trat häufig die umgekehrte Wrkg. ein. (Wien. med. Wschr. 83. 793—94. 8/7. 1933. Wien, Kinder-Ambulator. d. Arbeiterversicherungskasse.) FRANK.

**C. R. Fellers, B. C. Redmon und E. M. Parrott, Über die Wirkung von Preiselbeeren auf die Harnacidität und Blutalkalireserve.** Bei Verabreichung von täglich 100 bis 300 g Preiselbeeren (Vers. an jungen Mäusen) tritt eine Erhöhung der titrierbaren Acidität, der organ. Säuren, der Hippursäure, der H-Ionenkonz. u. des Ammoniaks im Harn ein, während Harnsäure u. Harnstoff-N leicht absinken. Die Menge der Hippursäure geht parallel der Menge der Beeren u. sie verteilt sich über 24 Stdn. Die Herkunft der Hippur- bzw. Benzoesäure wird erörtert, da der Geh. der Beeren an Benzoesäure wesentlich geringer ist als die ausgeschiedenen Mengen. Die Abnahme des Harnstoff-N ist offenbar auf den Bedarf an Glycin zur Bldg. von Hippursäure zurückzuführen. (J. Nutrit. 6. 455—63. Sept. 1933. Amherst [Massach.], State Coll.) SCHWAIBOLD.

**Konrad Lang, Die chemische Zusammensetzung der Urineiweißkörper bei Albuminurien.** Vergleichende Tyrosin-, Tryptophan-, Cystin- u. Argininbest. von Nieren-, Plasma- u. Urinproteinen (Albumine u. Globuline) bei verschiedenartigen Nierenkrankheiten (chron. Nephritis, Amyloidnephrose, genuine maligne Schrumpfniere,luet. Nierenschädigung) ergaben, daß die chem. Zus. der Urin- u. Serumproteine gleich ist, während sich das Niereneiweiß besonders durch den geringen Cystingeh. der Albumine u. Globuline u. durch den hohen Arginingeh. der Globulinfraktion deutlich von Urin- u. Serumweiß abgrenzen läßt. Das bei Albuminurien im Urin ausgeschiedene Eiweiß ist demnach Bluteiweiß. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 171. 73—78. 1933. Kiel, Städt. Krankenanst.) MAHN.

**D. Breese Jones, Über den relativen Nährwert von Produkten des Landes und des Meeres.** Übersichtsbericht. (Sci. Monthly 1933. 221—28. Sept. U. S. Dep. Agric.) SCHWAIBOLD.

**Werner Kollath, Der Wachstumsvorgang und die Frage des Zellersatzes in der Vitaminforschung. VI. Mitt. Die aplastisch-konsumptiven Mangelkrankheiten. c) Studien zur Ätiologie der Rattenpellagra.** (V. (b) vgl. C. 1932. II. 3910.) Zur Prüfung der GOLDBERGERschen Theorie der Entstehung der Pellagra wurden Ratten auf einer Casein-ReiBstärke-Erdnußöl- u. Salzgemischdiät gehalten. Die Art des Salzgemisches u. besonders sein Mg-Geh. wurden variiert; ein Teil der Tiere erhielt Zulage

von Vitamin B<sub>1</sub>. Die Zulage von B<sub>1</sub> bewirkte, wenn zugleich reichlich Mg gegeben wurde, sicher das Auftreten der „Affepellagra“. Vitamin B<sub>1</sub>, isoliert gegeben, wirkt nicht anregend auf das Wachstum, sondern zeigt die Fähigkeit, den Schwund des Körpergewebes durch den Verbrauchsstoffwechsel zu hemmen. Bei ausbleibendem Zellansatz u. gehemmtem Zugrundegehen kommt es dann zu einer Überalterung der Zellen, wie sie bei der Pellagra besteht u. die Unheilbarkeit dieser Krankheit erklärbar macht. Die GOLDBERGERsche Theorie fand in diesen Versuchsergebnissen eine gute Stütze. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 168. 424—46. 1932. Breslau, Univ. Hygien. Inst.)

WADEHN.

**Werner Kollath**, *Das Wachstumsproblem und die Frage des Zellersatzes in der Vitaminsforschung*. VII. Mitt. *Das Versagen des Vitamins A als Wachstumsfaktor und seine Ursache*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Auf einer synthet. Kost von gereinigtem Casein, Reisstärke, Talg u. Salzgemisch 185 gehaltene Ratten wachsen auch dann nicht, wenn ihnen Vitamin A oder auch Carotin zugelegt wird. Es fehlt bei der angegebenen Kostform nicht nur Vitamin A, sondern auch ein Faktor, der in frischer u. autoklavierter Hefe, ungekeimter u. gekeimter Gerste vorhanden ist u. mit HG-Faktor (Hefe-Getreidefaktor) bezeichnet wird. Es werden die Erscheinungen beschrieben, die sich bei Ratten ergeben, wenn sie mit der beschriebenen Mangelkost + Vitamin A o d e r + HG-Faktor ernährt werden. Danach dürfte Vitamin-A-Mangel zu einer Unterentw. des Capillarnetzes führen; es sind die zur Resorption des Knorpels notwendigen Mechanismen (Bldg. von Capillarschlingen u. Chondroklasten) herabgesetzt. Die Unterfunktion der verkümmerten Capillaren verhindert die Zuleitung des eigentlichen Wachstumsfaktors (HG-Faktor) zu den Stellen des Gebrauchs. Die bekannten Symptome des Vitamin-A-Mangels: Keratomalacie, troph. Störungen der Oberhaut u. der Schleimhäute, Herabsetzung der Resistenz gegen Infekte wären mit dieser Anschauung gut vereinbar. Es ermöglicht also das Vitamin A die Bldg. u. Wegsamkeit der zuführenden u. abführenden Gefäße, während der transportierte, in den einzelnen Zellen benötigte Stoff (HG-Faktor) das eigentlich wirksame zellteilungsfördernde Agens ist. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 170. 285—91. 24/4. 1933. Breslau, Univ., Hygien. Inst.) WAD.

**Werner Kollath**, *Das Wachstumsproblem und die Frage des Zellersatzes in der Vitaminsforschung*. VIII. Mitt. *Über die unspezifischen Grundlagen der Rachitis und rachitisähnlichen Krankheiten: Knochen*. IX. Mitt. *Knorpel*. (VII. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Der Mangel an Vitamin D allein ist nicht ausreichend, um Rachitis hervorzurufen. Rachitis entsteht durch das Zusammenwirken einer Reihe unspezif. Faktoren u. zwar auch dann, wenn Vitamin D zugegen ist. Seine Zugabe ist in diesen Fällen schädigend oder belanglos. Nur wenn die genannten unspezif. Faktoren in harmon. Weise zusammenarbeiten, kann sich das i s o l i e r t e Fehlen des Vitamins D in typ. u. spezif. Weise bemerkbar machen. Die für Rachitis typ. Knorpelwucherung (Rosenkranz) tritt ein, wenn der „Faktor des Längenwachstums“ mangelt, der Übergang zum Wachstumsstillstand erfolgt u. durch ein Versagen des Verbrauches die vaskuläre u. zelluläre Resorption ausbleibt. Dieser Verbrauch ist endogen u. exogen bedingt, exogen durch einen „Nahrungsfaktor“, der im Zitronensaft vorkommt, hitzelabil ist u. Ähnlichkeit mit Vitamin C aufweist, ohne aber mit diesem Vitamin ident. zu sein. Er kommt in Hefe u. Getreide, wenn überhaupt, dann nur in geringer Menge vor. Im Fleisch u. Talg ist er nicht vorhanden. Als Grundnahrung für die Rattenverss. diente eine Fleisch-Talgdiät, die Vitamin B<sub>1</sub> enthielt, der die anderen Vitamine u. Minerale fehlten u. die durch die Anwesenheit eines „produktiven Faktors“ für diese Rachitisverss. besonders geeignet war. Dieser produktive Faktor beeinflusst die L e i s t u n g der Osteoblasten, er ist der „Faktor des inneren Umbaus“. Die Bldg. der Osteoblasten ist eine Aufgabe des Hefe-Getreidefaktors, der in der VII. Mitt. näher besprochen wurde. Beim inneren Umbau, der von weniger wichtigen Stellen des Knochens durch die Osteoblasten Material entnimmt u. an den mechan. wichtigeren wieder abgibt, ist der abbaubende Teil endogen (Epithelkörperchen), der aufbauende durch den „Faktor des inneren Umbaus“, der gleichzeitig als „Faktor des Knochen-dickenwachstums“ zu bezeichnen ist, exogen bedingt. Der Faktor des inneren Umbaus kommt im Weizenmehl u. Fleisch, nicht aber in Stärke vor. Bei Verwendung von Stärke als Kohlehydratquelle der Nahrung kann daher keine Rachitis erzeugt werden. — Das *Osteoid* — die Knochengrundsubstanz mit unzureichenden oder fehlenden Mengen von Knochenkitsubstanz — bildet sich, wenn Weizenmehl u. Talg verfüttert werden, durch den in großem Umfang sich vollziehenden inneren Umbau. Unzureichende Verkalkung ist dabei selten. Es entsteht aus den Bestandteilen des Körpers, wenn in

der Nahrung Mineralien mangeln. Die Bldg. der Knochenkittsubstanz scheint die Anwesenheit von P u. des H-G-Faktors zu benötigen. — Zugabe von H-G-Faktor zur Fleisch-Talgkost erzeugt große Mengen von Osteoblasten als fibroides Mark. Sie bilden einen „potentiell kalkhaltigen“ Knochen, der neben der Knochengrundsubstanz auch Knochenkittsubstanz enthält. Der Knochen ist weitmaschig-schwammartig (*fibroide Malacie*). Das Vorherrschen der fibroiden Bldg. mit wenig Osteoid ergibt die rachitis-ähnlichen Krankheitsbilder; bei zunehmender Beimischung von Osteoid unter Zurücktreten des Fibroids kommt es zur Rachitis im eigentlichen Sinne. Bei Mineralmangel wirkt Zufuhr aller anderen Vitamine lebensverkötzend; nur der Faktor des echten Aufbaues schädigt nicht, sondern führt zu Fibroidbldg. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 170. 635—65. 666—82. 10/6. 1933. Breslau, Univ., Hygien. Inst.)

WADEHN.

**Frederick Bernheim**, *Wirkung von Acetylcholin auf den Darm*. Am isolierten Ileum des Meerschweinchens wurde gefunden: 1. Wie zwischen *Histamin* u. *Nicotin*, so besteht zwischen *Acetylcholin* u. *Nicotin* quant. Antagonismus. 2. *Nicotin* wirkt also auf die parasympath. Nervenendigungen u. auf den Darmmuskel selbst. 3. Durch *Histamin* u. *Acetylcholin* wird der Dünndarm empfindlicher gegenüber *Nicotin*, aber viel mehr durch *Histamin* als durch *Acetylcholin*. 4. Auch gegenüber *Epinephrin* wird der Dünndarm empfindlicher durch die genannten Stoffe, ebenfalls viel mehr durch *Histamin*. 5. Der durch *Acetylcholin* kontrahierte Dünndarm erschlafft nach 1:7 Millionen *Atropin*. 6. Bei Fehlen von Ca bewirkt *Histamin* zwar wie sonst Kontraktion des Darms, doch bleibt diese nur kurze Zeit bestehen. Die Stärke der Kontraktion ist die gleiche. Anders bei *Acetylcholin*: Fehlt Ca, ist die Kontraktion nicht maximal u. die Erschlaffung beginnt sehr schnell. Ca ist also erforderlich zur Aufrechterhaltung der Kontraktion des glatten Muskels, gleich, ob der Angriffspunkt direkt am Muskel oder an den parasympath. Nervenendigungen liegt. (Amer. J. Physiol. 104. 433—37. 1/5. 1933. Durham, Duke Univ. School of med. Physiol. and Pharmakol. Dept.)

F. MÜLLER.

**Frederick Bernheim** und **Mary L. C. Bernheim**, *Oxydation von Acetylcholin durch Gewebe*. (Vgl. vorst. Ref.) Im WARBURG-App. wurde an Lebergewebe von Ratten gefunden, daß 1 oder 2 mg *Acetylcholin* den  $O_2$ -Verbrauch steigert. Auf 1 Mol. wird bei der Oxydation des Acetylcholins 1,5 Atome O gebraucht. — *Physostigmin* hemmt u. *NaF* vernichtet die *Esterasen*. Beide hemmen die Acetylcholinoxydation durch Lebergewebe. Die Auffassung von ENGELHART u. LOEWI (C. 1930. II. 3165), daß die Zerstörung des *Acetylcholins* durch die Esterasewrk. des Blutes, durch Entstehung von Cholin, zu erklären sei, wird dadurch bewiesen. — *Methylenblau* an Stelle von  $O_2$  als H-Acceptor ist unwirksam. —  $\frac{1}{200}$ -n. KCN hemmt die  $O_2$ -Aufnahme von Leberbrei vollkommen, stört aber die Oxydation von Acetylcholin nicht. — Das Optimum der pH liegt bei 7,0—7,2. — Rattenniere oxydiert wie Rattenleber, weniger schnell Katzenleber u. -niere, gar nicht Meerschweinchenleber. — Das zur Klasse der *aeroben Oxydasen* zu rechnende Ferment ist noch nach 24 Stdn. in Eis aktiv. (Amer. J. Physiol. 104. 438—40. 1/5. 1933. Durham, Duke Univ.) F. MÜLLER.

**Erich Strack**, **Ernst Neubaur** und **Heinrich Geißendörfer**, *Über den Cholin-gehalt bzw. Acetylcholingehalt tierischer Gewebe*. Frische Rinder- u. Hundeleber enthält kein oder nur sehr wenig freies Cholin u. Acetylcholin. Nach Unterbrechung der Blutzufuhr nimmt das freie Cholin stark zu, besonders stark in der 1. u. 4. Stde., wahrscheinlich infolge fermentativer Zers. der Phosphatide. Der physiol. Geh. läßt sich daher nur ermitteln, wenn er schnell fixiert wird, am besten durch Kochen. Extraktion mit A. bedingt Verluste. Die wss. Extrakte werden eingedampft, in A. aufgenommen, mit  $HgCl_2$  gefällt u. der Nd. in das Au-Salz übergeführt. Zu hohe Werte können entstehen, wenn sphingomyelinartige Substanzen in die wss. Lsg. gehen u. im Gange der Analyse Cholin abspalten. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 220. 217—28. 5/10. 1933. Leipzig, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

**Walter Goldfarb** und **Harold E. Himwich**, *Die Erzeugung und Zerstörung von Ketonkörpern in gewissen Geweben diabetischer Hunde*. Vff. untersuchen den Einfluß verschiedener Organe auf die Konz. von Acetonverbb. im Blut, das durch diese Organe fließt. Versuchstiere waren 8 Hunde, deren Bauchspeicheldrüse entfernt war u. 10 mit Phlorrhizin gespritzte. Das Herz entfernte in 8, der Testikel in 6 von 15 Fällen die Ketonkörper, das Gehirn veränderte in 18 von 23 Verss. die Konz. der Acetonverbb. nicht. Nur Organe, die Fett u. Kohlehydrate (in Form von Glucose) oxydieren, sind bei Diabetes zur Erzeugung von Acetonverbb. fähig. Dies trifft zu bei den Skelettmuskeln,

den Magen- u. Darmorganen, dem Herzmuskel u. der Leber. Der Testikel oxydiert Fette u. Milchsäure, welche katalyt. ist u. daher entfernt der Testikel häufig Acetonverbb. aus dem Blut. Das Gehirn oxydiert kein Fett u. hat daher auch auf Acetonkörper im Blut keinen Einfluß. (J. biol. Chemistry 101. 441—48. Juli 1933. Yale Univ.)

HILLEMANN.

**Victor Schelling**, *Untersuchung über den Glutathionstoffwechsel*. Nach längerer Ernährung mit Milch u. Brot, darauf 1 Hungertag, bekamen Hunde 500 g Fleisch pro Tag. Das *Blutglutathion* stieg von der 2—4. Stde. meist ganz wenig. — Wurde *SH-Glutathion* (0,5—1 g) per os oder intravenös beigebracht, so stieg es im Blut nur um 2—4 mg-%. Es wird oxydiert, 70—90% des S-Geh. erscheinen innerhalb 48 Stdn. im Harn als anorgan. Sulfat. Wenn äquimol. Mengen von *Glykokoll* u. *Glutaminsäure* mit *Cysteinchlorid* gegeben wurden, waren die Verhältnisse in Blut u. Harn die gleichen wie nach *Glutathion*. (Amer. J. Physiol. 102. 714—18. 1932. Detroit, HENRY FORD Hosp. Labor. Dept.)

F. MÜLLER.

**S. J. Malkin**, *Glutathiongehalt bei Kreislaufkranken*. Bei Gesunden liegt der *Glutathiongeh.* des Blutes zwischen 45—55 mg-%. Er ist niedriger bei Kreislaufkrankungen mit beginnender Dekompensation ohne Ödeme, n. bei Kreislaufkranken mit Kompensation oder schwerer Dekompensation mit Ödemen. Nach Zufuhr von Traubenzucker steigt der *Glutathiongeh.* des Blutes. (Z. ges. exp. Med. 89. 193—99. 20/6. 1933. Kasan, Mediz. Klinik, Therap. Inst.)

F. MÜLLER.

**C. Moncorps, R. M. Bohnstedt und R. Schmid**, *Über den Zucker- und Glutathiongehalt von Blut und Haut bei Höhensonnen- und Crotonöldermitis, ein Beitrag zur Frage peripherisch bedingter Stoffwechselvorgänge*. Best des Zuckers in der Haut nach HAGEDORN-JENSEN, des *Glutathions* nach MONCORPS u. SCHMID (C. 1932. I. 2616). Bei gesunder menschlicher Haut u. Ernährung mit gleichbleibenden Mengen Kohlehydrat, Eiweiß u. Fett fand sich im Nüchternzustand im Verlauf von 4 Tagen bei Höhensonnendermitis ein Minus von 23—25 mg-% *Hautzucker*, wenn das Lichterythem schwach war, ein Plus von 18—25 mg-% bei starker Rk. Das *Glutathion* der Haut änderte sich kaum ( $\pm 3$  mg-%). Nach Zuckerbelastung (intravenös) zeigte die *Hautzuckerkurve* eine sich innerhalb 45 Min. abspielende wellenförmige Steigerung, deren Gipfel in der Zeit des Blutzuckerabfalles lag. — Bei weißen Mäusen zeigte sich 1 Stde. nach 45 bzw. 90 Min. Bestrahlung: *Hautzucker* 63—181 bzw. 124 bis 166 mg-% gegen zuvor 56—119 mg-%. 8 Stdn. danach 66—157 bzw. 135 bis 194 mg-%. Der *Glutathiongeh.* betrug zuvor 53—113, nach 1 Stde. 91—179 bzw. 98—119, nach 8 Stdn. 146—373 bzw. 93—277 mg-%. Bei *Crotonöldermitis* von Kaninchen nach Belastung mit 2 g Traubenzucker intravenös war das Resultat weniger klar. — Die Intensität der Hautentzündung u. das Zeitintervall zwischen Beginn der Entzündung u. Unters. sind entscheidend, ob Steigerung oder Abnahme von *Hautzucker* u. *-glutathion* gefunden werden. (Arch. Dermatologie Syphilis 169. 67—76. 18/9. 1933. München, Univ. Hautklinik. [Festschrift für JADASSOHN].) F. MÜLLER.

**L. Béthoux und G. Carraz**, *Die Glutathionämie im Verlauf chronischer Lungentuberkulose*. In 50 Fällen von Lungentuberkulose bei Frauen u. Kindern wurde gefunden: Abnahme des *Gesamtglutathiongeh.* im Blut infolge hauptsächlich Abnahme des *-S-S-Glutathions*, weniger des *-SH-Glutathions*. Diese im Verlauf der Tuberkulose eintretende Verminderung steht nicht in direkter Beziehung zur Anämie der Kranken. Es fanden sich auch keine direkten Beziehungen zur Schwere der Krankheit oder zur Ausdehnung der Verkäsungen. (Bull. Acad. Méd. 110 ([3] 97). 51—57. 11/7. 1933. Paris.)

F. MÜLLER.

**Charles Amos Ashford**, *Der glykolytische Mechanismus des Gehirns*. Vergleichende Unters. über die *Milchsäure*bdg. durch Gehirn (Kaninchen) bei Ggw. von *Glykogen*, *Glucose*, *Glucose* + *Glykogen*, *Hexosemono-* bzw. *-diphosphat* u. *Glucose* + *Hexosemono-* bzw. *-diphosphat* ergaben, daß die verschiedenen Enzymrkk. voneinander unabhängig sind; denn die *Gesamtglykolyse* ist gleich der Summe der *Glykolyse* der einzelnen Substrate. *Glucose* u. *Mannose* werden vom gleichen Enzym abgebaut, ebenso werden auch *Hexosemono-* u. *-diphosphat* von einem gemeinsamen Enzym glykolytisiert. (Biochemical J. 27. 903—10. 1933. Cambridge, Biochem. Labor.) MAHN.

**Amandus Hahn**, *Über anaerobe Bildung und Schwund von Brenztraubensäure in der Muskulatur. Bemerkungen zu einer Arbeit von O. Meyerhof*. Polem. Erwidmung auf eine in C. 1933. II. 2291 nicht referierte Fußnote. (Z. Biol. 94 [N. F. 76]. 97—98. 15/8. 1933. München, Physiol. Inst.)

LOHMANN.

**M. Grace Eggleton und P. Eggleton**, *Carnosin in den willkürlichen Muskeln der Amphibien*. Unterss. der Froschmuskeln in bezug auf den Carnosin Geh. mit Hilfe der PAULischen Rk. unter verschiedenen Bedingungen, u. Berücksichtigung anderer Verbb., die diese Rk. geben (*Histamin, Histidin*). (Quart. J. exp. Physiol. 23. 391 bis 402. 10/8. 1933. Edinburgh, Univ., Dep. of Physiol.) OPPENHEIMER.

**Kyuhei Nakadate**, *Über Veränderungen der Ausscheidung von Zink durch Bestrahlung*. Ratten erhielten täglich 2 mg Zn in Form einer ZnSO<sub>4</sub>-Lsg. in den Magen. Die Gaben wurden 14 Tage lang fortgesetzt. Ein Teil der Tiere wurde darauf 8- bis 12-mal einer Bestrahlung mit verschiedenen Lichtarten unterzogen. Es kamen zur Verwendung die Hanauer Quarzlampe, die Vitaluxlampe, die gasgefüllte Glühlampe, die Nitralampe u. schließlich Nitralicht, aus der das Ultrarot entfernt worden war. Jedes Tier erhielt während der stets 5 Min. dauernden Bestrahlung 20,4 Cal. zugestrahlt. Die Unters. auf Zn ergab bei allen bestrahlten Tieren eine Erhöhung des Zn-Geh. gegenüber den Kontrollen. Die verminderte Ausscheidung von Zn gegenüber der Norm hatte auch bei den mit Ultraviolett bestrahlten Tieren stattgefunden, während frühere Befunde (PINCUSSEN, vgl. C. 1933. I. 2135) bei Pb-Verfütterung eine Beschleunigung der Metallausscheidung in diesem Fall ergeben hatten. (Biochem. Z. 265. 61—63. 23/9. 1933. Berlin, Städt. Krankenhaus am Urban, Biolog.-chem. Inst.) WADEHN.

**F. J. McClure**, *Übersicht über Fluor und seine physiologischen Wirkungen*. (Physiol. Rev. 13. 277—300. Juli 1933. Pennsylvania State Coll.) OPPENHEIMER.

**P. J. Hanzlik und Jean B. Spaulding**, *Eindringungsvermögen von Wismut in das Gehirn. Versuchsergebnisse mit Jodwismutit, Jodobismutol und weiterer Wismutpräparate*. Verbb. mit elektronegativen Bi wie Na- oder NH<sub>4</sub>-Jodwismutit, in Glykol gel., oder Jodobismutol (= Na-Wismutit + NaJ in Äthylenglykol) dringen in therapeut. Dosen intramuskulär injiziert in das Gehirn ein. Auch Na-Bi-Tartrat mit u. ohne NaJ ist entsprechend der Menge elektronegativen Bi, die zum Teil in biolog. Milieu entstehen, nach Injektionen im Gehirn nachweisbar. Ähnliches gilt für Na-Bi-Thioglykolat. Verbb. mit elektropositivem Bi, besonders gewebes- u. wasserunl., oder in unl. Lösungsmn. (z. B. Öl) sind nicht oder nur in geringen Spuren im Gehirn nachweisbar. (Amer. J. Syphilis 16. 335—49. 1932. San Francisco, Stanford Univ. School of Med. Dep. of Pharmacol.) OPPENHEIMER.

**P. J. Hanzlik, H. G. Mehrstens und Jean Spaulding**, *Eindringungsvermögen von Wismut in das Gehirn und in die Rückenmarksflüssigkeit: Klinische Ergebnisse mit Jodwismutit (Jodobismutol) und anderen Bi-Präparaten*. (Vgl. vorst. Ref.) In Übereinstimmung mit den Tierverss. konnte bei Patienten nach Injektion von metall. Bi in Dextroselsg., K-Bi-Tartrat in Öl, Na-Bi-Tartrat in Sukroselsg. kein Bi im Liquor gefunden werden (patholog. Meninges ausgenommen). Dagegen war in der Mehrzahl der Fälle nach Zufuhr von Na<sub>2</sub>BiJ<sub>5</sub> in Liquor oder im Gehirn bei Sektionen Bi nachweisbar. (Amer. J. Syphilis 16. 350—72. 1932.) OPPENHEIMER.

**H. G. Mehrstens und P. S. Poupirt**, *Anionisches Wismut bei der Behandlung der Neurosyphilis*. (Vgl. vorst. Ref.) (Amer. J. Syphilis 16. 373—76. 1932. San Francisco, Stanford Med. School. Div. of Neuropsychiatry.) OPPENHEIMER.

**C. C. Johnson, P. J. Hanzlik, D. C. Marshall und H. G. Mehrstens**, *Wirksamkeit von Jodobismutol bei der experimentellen Syphilis des Kaninchens im Vergleich mit andern Wismutverbindungen und Nearsphenamin*. (Vgl. vorst. Ref.) (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 45. 469—86. 1932.) OPPENHEIMER.

**Charles Edward Coulthard, Hyman Henry Lionel Levene und Frank Lee Pyman**, *Die Chemotherapie der Derivate des Harmins und Harmalins*. I. Harmol, Harmalol u. eine größere Zahl von Homologen wurden auf ihre baktericide Wrkg. (B. typhosus, S. aureus), auf ihre wachstumshemmende Wrkg. (B. coli, Kokken), auf ihre germicide Wrkg. (Kokken) in Ggw. von Blut oder Serum u. auf ihre Wrkg. auf Phagocyten untersucht. Von der n-Alkylreihe zeigte O-n-Butylharmol die stärkste Wrkg. auf B. typhosus, O-n-Amylharmol auf S. aureus u. von der ω-Diäthylaminoalkylreihe ω-Diäthylaminononylharmol auf B. typhosus. Im Gegensatz zu diesen Wrkgg. waren die untersuchten Verbb. gegen Malaria u. Trypanosomen wirkungslos. — Harmol u. Harmalol wurden durch Demethylierung von Harmin bzw. Harmalin mit HCl unter Druck oder durch Kochen mit 35—60%/ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dargestellt. Die Harmol bzw. Harmalolhomologen wurden durch Alkylierung von Harmol bzw. Harmalol in alkoh. bzw. alkoh.-wss. Lsg. in Ggw. von Alkali gewonnen. — O-Athylharmol, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, lange, wasserfreie Nadeln, F. 193° (korr.), Lactat, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, aus Aceton wasserfreie Nadeln, F. 174—175° (korr.), l. in 3 Teilen k. W. — O-n-Propylharmol,

$C_{15}H_{16}ON_2$ , Nadeln, F. 203—204° (korr.), *Hydrochlorid*,  $C_{15}H_{16}ON_2 \cdot HCl$ , kleine Nadeln, F. 259—261° (korr.), l. in 48 Teilen W. von 20°, *Lactat*,  $C_{15}H_{16}ON_2 \cdot C_3H_5O_3$ , lange, wasserfreie Nadeln, F. 164—166° (korr.), l. in 2 Teilen k. W. — *O-Isopropylharmol*,  $C_{15}H_{16}ON_2$ , federige Nadeln, F. 181° (korr.), *Hydrochlorid*,  $C_{15}H_{16}ON_2 \cdot HCl$ , feine Nadeln, F. 277—278° (korr.), l. in 5 Teilen W. von 75° u. in 60 Teilen W. von 20°. — *O-Allylharmol*,  $C_{15}H_{14}ON_2$ , Nadeln, F. 166—167° (korr.), *Hydrochlorid*,  $C_{15}H_{14}ON_2 \cdot HCl$ , dünne Nadeln, F. 233° (korr.), l. in 10 Teilen k. W. — *O-n-Butylharmol*,  $C_{17}H_{18}ON_2$ , starke Rhomben, F. 220—221° (korr.), *Hydrochlorid*,  $C_{17}H_{18}ON_2 \cdot HCl$ , Rhomben, F. 232—234° (korr.), l. in 25 Teilen h. W., Lsg. gibt beim Abkühlen festes Gel, *Lactat*,  $C_{17}H_{18}ON_2 \cdot C_3H_5O_3$ , dünne, wasserfreie Nadeln, F. 160—163° (korr.), l. in 20 Teilen k. W., *Methyljodid*, gelblicher, krystallin. Nd., F. 247° (korr.), schwach l. in W., *Methylchlorid*,  $C_{17}H_{21}ON_2Cl$ , Büschel von Nadeln, F. 279° (korr.), l. in 10 Teilen W. von 70°, 0,89<sup>o</sup>/ig, l. in W. von 31°, *N-Methyl-O-n-butylharmol*, dunkelgrüne Nadeln, F. 144°. — *O,N-Di-n-butylharmol*,  $C_{20}H_{26}ON_2$ , aus A. gelbe Nadeln, F. 113° (korr.); *Hydrochlorid*,  $C_{20}H_{26}ON_2 \cdot HCl$ , aus W. farblose Nadeln, F. 68° (korr.). — *O-n-Amylharmol*,  $C_{17}H_{20}ON_2$ , Nadeln, F. 204—206° (korr.); *Hydrochlorid*,  $C_{17}H_{20}ON_2 \cdot HCl$ , lange, seidige Nadeln, F. 192—194° (korr.), l. in 10 Teilen h. W., Lsg. gelatiniert beim Abkühlen, schwach l. in k. W.; *Lactat*, farblose Nadeln, F. 130—132° (korr.), schwach l. in k. W. — *O-Isosamylharmol*,  $C_{17}H_{20}ON_2$ , dicke Rhomben, F. 236—237° (korr.); *Hydrochlorid*,  $C_{17}H_{20}ON_2 \cdot HCl$ , Nadeln F. 206—208° (korr.), l. in 20 Teilen W. von 80°, konz. Lsgg. gelatinieren beim Abkühlen, schwach l. in k. W. — *O-n-Hexylharmol*,  $C_{18}H_{22}ON_2$ , lange Nadeln, F. 143—144° (korr.); *Hydrochlorid*,  $C_{18}H_{22}ON_2 \cdot HCl$ , verfilzte Nadeln, F. 212—213° (korr.). — *O-n-Heptylharmol*,  $C_{19}H_{24}ON_2$ , lange, wasserfreie Blättchen, F. 131—132° (korr.); *Hydrochlorid*,  $C_{19}H_{24}ON_2 \cdot HCl$ , Nadeln, F. 228—229° (korr.), *Methyljodid*, kleine glitzernde Nadeln, F. 239—240° (korr.), *Methylchlorid*,  $C_{20}H_{27}ON_2Cl$ , farblose Tafeln, F. 251—252° (korr.), gelatiniert in 1<sup>o</sup>/ig. Lsg. in k. W. — *O-n-Heptyl-N-methylharmol*,  $C_{20}H_{26}ON_2$ , schwach gelbliche Nadeln, F. 227° (korr.), unl. in W., sl. in A. — *O-n-Octylharmol*,  $C_{20}H_{26}ON_2$ , Nadeln, F. 98—100° (korr.); *Hydrochlorid*,  $C_{20}H_{26}ON_2 \cdot HCl$ , dicke Nadeln, F. 217—218° (korr.). — *O-sek-Octylharmolhydrochlorid*,  $C_{20}H_{26}ON_2 \cdot HCl$ , kurze Prismen, F. 254—255° (korr.); ll. in h. W. — *O-n-Nonylharmol*,  $C_{21}H_{28}ON_2$ , lange Nadeln, F. 115° (korr.); *Hydrochlorid*,  $C_{21}H_{28}ON_2 \cdot HCl$ , aus A. u. Aceton wasserfreie Blättchen, F. 205—207° (korr.), ll. in A. u. l. in 20 Teilen W. von 45°. — *O-n-Decylharmol*,  $C_{22}H_{30}ON_2$ , Nadeln, F. 105—107° (korr.); *Hydrochlorid*,  $C_{22}H_{30}ON_2 \cdot HCl$ , Blättchen, F. 208° (korr.). — *O-Isodecylharmol* (*O-β-n-Butyl-n-hexylharmol*),  $C_{22}H_{30}ON_2$ , Büschel von Nadeln, F. 101—104° (korr.); *Hydrochlorid*,  $C_{22}H_{30}ON_2 \cdot HCl$ , Nadeln, 2  $H_2O$  enthaltend, F. 88—90°, wasserfrei, F. 210—212° (korr.). — *O-n-Dodecylharmol*,  $C_{24}H_{34}ON_2$ , Nadeln, F. 119—120° (korr.); *Hydrochlorid*,  $C_{24}H_{34}ON_2 \cdot HCl$ , Blättchen, F. 208,5° (korr.). — *O-Benzylharmol*,  $C_{19}H_{16}ON_2$ , kleine Nadeln, F. 213° (korr.); *Hydrochlorid*,  $C_{19}H_{16}ON_2 \cdot HCl$ , Nadeln, F. 256—257° (korr.), l. zu 2<sup>o</sup>/<sub>10</sub> in h. W., beim Abkühlen Gelatinierung. — *O-ω-Oxy-n-decylharmol*,  $C_{22}H_{30}O_2N_2$ , Nadeln, F. 174—175° (korr.); *Hydrochlorid*,  $C_{22}H_{30}O_2N_2 \cdot HCl$ , Nadeln, F. 180° (korr.), schwach l. in W.; *Lactat*, l. in 10 Teilen h. W., gelatiniert beim Abkühlen. — Die Verb. der ω-Dialkylaminoalkylreihe wurden in entsprechender Weise gewonnen: Kochen von Harmol in A. in Ggw. von Alkali mit ω-Dialkylaminoalkylchlorid. — *O-β-Diäthylaminoäthylharmol*,  $C_{18}H_{23}ON_3$ , F. 167—168° (korr.); *Dihydrochlorid*,  $C_{18}H_{23}ON_3 \cdot 2 HCl$ , F. 295° (korr.). — *O-η-Diäthylaminoheptylharmol*,  $C_{23}H_{33}ON_3$ , F. 109—111° (korr.); *Dihydrochlorid*,  $C_{23}H_{33}ON_3 \cdot 2 HCl$ , aus A. u. Aceton in dicken Nadeln, lufttrocken, F. 144—146° (korr.), trocken, F. 138—140°. — *O-θ-Diäthylaminooctylharmol*,  $C_{24}H_{35}ON_3$ , F. 98—99° (korr.); *Dihydrochlorid*,  $C_{24}H_{35}ON_3 \cdot 2 HCl$ , Krystalle aus wss. Aceton, lufttrocken, F. 97—100°, trocken, F. 88°, l. in 8 Teilen k. W. — *O-ι-Diäthylaminononylharmol*,  $C_{25}H_{37}ON_3$ , F. 92° (korr.); *Dihydrochlorid*,  $C_{25}H_{37}ON_3 \cdot 2 HCl$ , Krystalle aus verd. HCl, lufttrocken, F. 162—167°, wasserfrei, F. 168° (korr.), l. in 30 Teilen k. W. — *O-κ-Dimethylaminodecylharmol*,  $C_{24}H_{35}ON_3$ , F. 91—94° (korr.); *Dihydrochlorid*,  $C_{24}H_{35}ON_3 \cdot 2 HCl$ , Nadeln aus A., F. 180—182° (korr.), l. in 18 Teilen k. W. — *O-λ-Diäthylaminodecylharmol*,  $C_{26}H_{39}ON_3$ , lufttrocken, F. 117—118° (korr.), wasserfrei F. 137° (korr.); *Dihydrochlorid*,  $C_{26}H_{39}ON_3 \cdot 2 HCl$ , Krystalle aus A.-Aceton, lufttrocken F. 134 bis 135°, wasserfrei F. 149—150° (korr.), l. in mehr als 5 Teilen k. W. — *O-μ-Di-n-butylaminodecylharmol*,  $C_{30}H_{47}ON_3$ , F. 59—60° (korr.); *Dihydrochlorid*,  $C_{30}H_{47}ON_3 \cdot 2 HCl$ , Krystalle aus A.-Aceton Nadeln, vakuumtrocken, F. 98—99°, l. in 13 Teilen k. W. — *O-ν-Piperidyldecylharmol*,  $C_{27}H_{39}ON_3$ , F. 109—111° (korr.); *Dihydrochlorid*,  $C_{27}H_{39}ON_3 \cdot 2 HCl$ , Krystalle aus W., lufttrocken F. 116—118°, wasserfrei F. 117—118°, l. in 200 Tei-

len k. W. — *O-A-Diäthylaminoundecylharmol*,  $C_{27}H_{41}ON_3$ , F. 82—84° (korr.); *Dihydrochlorid*,  $C_{27}H_{41}ON_3 \cdot 2 HCl$ , Krystalle aus A.-Aceton, lufttrocken, F. 94—97°, wasserfrei F. 99—101°, l. in 3 Teilen k. W. — *l-Di-n-butylaminoundecylharmol*,  $C_{31}H_{49}ON_3$ , F. 65 bis 67° (korr.); *Dihydrochlorid*,  $C_{31}H_{49}ON_3 \cdot 2 HCl$ , Krystalle aus W., lufttrocken F. 138°, wasserfrei 138—139° (korr.), l. in 80 Teilen k. W. — *O-Athylharmolol*,  $C_{14}H_{19}ON_2$ , schwach braune Nadeln, F. 237—239° (korr.); *Hydrochlorid*,  $C_{14}H_{19}ON_2 \cdot HCl$ , hellgelbe Nadeln aus 5 Teilen h. W., lufttrocken F. 265—268° (korr.), wasserfrei F. 263—264° (korr.), l. in 30 Teilen k. W. — *O-n-Propylharmolol*,  $C_{15}H_{21}ON_2$ , flache braune Nadeln aus A., F. 195—197° (korr.); *Hydrochlorid*,  $C_{15}H_{21}ON_2 \cdot HCl$ , schwach gelbliche Nadeln aus W. oder A., F. 232—234° (korr.), l. in 9 Teilen k. W. — *O-n-Butylharmolol*,  $C_{16}H_{23}ON_2$ , farblose, dünne Nadeln aus A., F. 173° (korr.); *Hydrochlorid*,  $C_{16}H_{23}ON_2 \cdot HCl$ , kleine gelbe Nadeln aus W. oder A., F. 213—214° (korr.), l. in 70 Teilen W. von 35°. (Biochemical J. 27. 727—39. 1933. Nottingham, Res. Dep., Boots Pure Drug Co.) MAHN.

**Wilder D. Bancroft und J. E. Rutzler jr.**, *Die Kolloidchemie des Nervensystems*. I. *Natriumthiocyanattherapie*. Die Theorie von CLAUDE BERNARD, derzufolge die Narkose auf Koagulation der Nerven koll. beruht, soll dadurch nachgeprüft werden, daß Zugabe einer peptisierenden Substanz, in diesem Falle Na-Thiocyanat, durch verschiedene Drogen hervorgerufene Narkosen wieder aufhebt (Versuchstier: Kaninchen). — *Äther*: Wenn während tiefer Narkose NaCNS intravenös injiziert wird, so kehrt sehr rasch der Lidreflex wieder; die Erholungszeit ist um 44% verkürzt. — *Amytal*: Narkose durch NaCNS stark verkürzt, Atemfrequenz während der Narkose gegenüber dem Vergleichstier beträchtlich erhöht. — *Morphium*: Ähnlich wie bei Amytal. Im Gegensatz zu NaCNS verlängert Na-Tartrat (das am anderen Ende der lyotropen Reihe steht) die Narkose etwas. — *Strychnin*: Dosis so, daß das Vergleichstier nach 8 Minuten unter Dyspnöe u. Tetanuserscheinungen stirbt, Wird vor der Strychninjektion NaCNS eingespritzt, so tritt zwar Spasmus ein; dagegen Dyspnöe bleibt aus. 20 Min. nach der Injektion trinkt das Tier bereits wieder. Es wird aus dem Befund geschlossen, daß verschiedene Nervenzentren das Strychnin verschieden stark adsorbieren. — *Äthylalkohol*: Ein durch A. betäubter Hund ist 20 Min. nach Injektion des NaCNS wieder n. Ein Vers. am Menschen verläuft nicht ganz so auffällig. — *Nembutal*: Kein Effekt; wird mit stärkerer Adsorbierbarkeit des Nembutals erklärt. — *Anaphylaxie*: Die Schockdosis Ovalbumin bleibt ohne Effekt, wenn vorher NaCNS injiziert wird; ebenso wenn man statt Ovalbumin *Histamin* nimmt. — Es werden noch einige Modellvers. im Reagensglas an Serum u. Proteinlsgg. mitgeteilt. (J. phys. Chem. 35. 1185—1211. Cornell Univ.) G. V. SCHULZ.

**Wilder D. Bancroft und J. E. Rutzler jr.**, *Die Kolloidchemie des Nervensystems*. II. Unter dem leitenden Gesichtspunkt der Theorie von BERNARD, daß für die n. Funktion des Nervensystems ein bestimmter mittlerer Koll.-Zustand desselben notwendig ist, wird eine große Anzahl von Arbeiten verschiedener Autoren zusammengefaßt, die antagonist. Wrkk. von Cl-, Br-, J- u. SCN-Ionen gegenüber der Einw. von Alkaloiden u. Narcotica behandeln. (J. phys. Chem. 35. 3036—57. Cornell Univ.) G. V. SCHULZ.

**Wilder D. Bancroft und J. E. Rutzler jr.**, *Die Kolloidchemie des Nervensystems*. III. *Histamin*. Weitere Begründung der Auffassung, daß *Histamin* durch die reversible Agglomeration der Eiweißkoll. des sympathet. Nervensystems wirkt. Halsganglien (Kaninchen) quellen in NaCNS-Lsg. u. nehmen an Größe ab in Histaminchlorhydratlsgg.; die durch die Histaminlsg. bewirkte Agglomeration läßt sich durch NaCNS-Lsg. rückgängig machen. Gehirnrinde nimmt sowohl in Chlf.-Lsg. als auch in NaCNS-Lsg. an Gewicht zu, wobei NaCNS peptisierend wirkt, während Chlf. nur in den Fettbestandteilen gel. wird. Die Hautrkk. gegen Histamin u. Heufieber-(*Pollen*)-Extrakt werden durch Vorbehandlung mit NaCNS gehemmt. *Ephedrin* wirkt ebenfalls der Hautrkk. auf Histamin entgegen. Das Proteino peptisierende Ephedrin wird von der Haut so langsam aufgenommen, daß es sich mit dem Pollenextrakt vermischt u. synergist. wirkt. Innerlich genommen setzt Ephedrin die Hautempfindlichkeitsrkk. herab. Bei Mischung von NaCNS u. Pollenextrakt Synergismus. (J. phys. Chem. 35. 3189—3206. Cornell Univ.) KRÜGER.

**Wilder D. Bancroft, Robert S. Gutsell und John E. Rutzler jr.**, *Die Kolloidchemie des Nervensystems*. IV. Vff. untersuchen den Einfluß von injiziertem Morphium auf Hunde, die Gewöhnung an das Alkaloid, ferner die Entwöhnung, sowie die Beeinflussung der hierbei auftretenden Symptome durch subcutane

Injektion von NaCNS-Lsg. Im Gegensatz zu anderen Autoren geben Vff. nur kleine Dosen u. steigern diese im Verlauf der Behandlung nur wenig. Die eingehend wiedergegebenen Versuchsprotokolle (51 Tage) müssen im Original eingesehen werden. Hauptergebnisse: Hunde können an kleine steigende Mengen Morphin gewöhnt werden. Das Krankheitsbild ist das gleiche, wie wenn größere Mengen angewandt werden, doch sind bei kleinen Dosen die Störungen nicht so stark. Ebenso wie Menschen werden manche Hunde durch Morphin gehemmt; z. B. an trüben feuchten Tagen hatten die Hunde Depressionszustände. Die Theorie verlangt, daß NaCNS die Entwöhnungssymptome vermindert, indem schnell die durch das Morphin agglomerierten Proteine peptisiert werden. Hunde, die kurz vor u. während der Entwöhnung mit NaCNS behandelt wurden, waren anfangs etwas deprimiert, was vielleicht durch eine schnelle Peptisation hervorgerufen sein konnte, zeigten aber nicht die üblichen Entwöhnungserscheinungen u. weisen Gewichtszunahme auf. Die während der Entwöhnung nicht mit NaCNS behandelten Hunde waren nervös, träge, verloren an Gewicht, hatten erweiterte Pupillen u. litten an Kopf- u. an Körperzittern, sowie an Durchfall. Bei den mit NaCNS behandelten Hunden traten die Morphin-entwöhnungserscheinungen wieder auf, wenn die Behandlung mit NaCNS aufhörte. Es kann nach diesen Erfahrungen erwartet werden, daß den Morphin-symptomen auch bei Menschen, wenigstens teilweise durch Gaben von NaCNS, entgegengewirkt werden kann. (J. physic. Chem. 36. 1521—49. 1932.) E. HEYMANN.

**Wilder D. Bancroft, Robert S. Gutsell und John E. Rutzler jr., Die Kolloidchemie des Nervensystems.** V. Mitt. In Fortsetzung obiger Unters. werden die oben gewonnenen Anschauungen weiter ausgebaut u. erweitert, durch Verss. an Menschen (4 Fälle). Auch hier erleichtert NaCNS die Entziehungssymptome. Die mannigfaltigen bei der Entziehung auftretenden nervösen Störungen werden beschrieben. Wegen aller Einzelheiten der sehr umfangreichen, vorwiegend medizin. Unters. sei auf das Original verwiesen. (J. physic. Chem. 36. 2011—82. 1932.) E. HEYMANN.

**Wilder D. Bancroft und John E. Rutzler jr., Die Kolloidchemie des Nervensystems.** VI. Mitt. In früheren Unterss. war gezeigt worden, daß peptisierende Stoffe die Agglomeration, die durch Anästhetica hervorgerufen war, rückgängig machen können, während bisher Menschen, Hunde, Kaninchen, Pflanzen zur Unters. herangezogen wurden, werden jetzt Verss. mit Goldfischen (*Carassius auratus*) gemacht; als Anästhetica werden u. a. Äther, Alkohol, Urethan herangezogen. Es hat den Anschein, daß die Theorie der umkehrbaren Agglomeration hier nicht genügt, da Na-Citrat, -Tartrat, Al-Sulfat den Fisch schneller beleben als Na-Rhodanid, -Chlorid u. -Bromid. Na-Citrat fällt Ca, koaguliert den Schleim im Fisch u. bewirkt Agglomeration von Proteinkoll. in einigen Sinnesorganen. Dies hat eine stimulierende Wrkg. u. die Fische erwachen aus der Narkose. Fische, die in dest. W. „dialysiert“ worden sind, werden durch Urethan stärker anästhesiert als nicht „dialysierte“ Fische; sie erholen sich hiervon schneller in einer Na-Rhodanidlsg. als in einer Na-Citratlsg. (Gegensatz zu obigen Beobachtungen). (J. physic. Chem. 36. 3162—74. 1932.) E. HEYMANN.

**Wilder D. Bancroft und J. E. Rutzler jr., Reversible Fällung in lebendem Gewebe.** I. In früheren Unterss. haben BANCROFT u. RICHTER (C. 1931. I. 3372) die von CLAUDE BERNARD aufgestellte Theorie der Narkose zu stützen versucht, wonach die Wrkg. der Narcotica auf eine reversible Koagulation der Eiweißkörper des Nervensystems beruht. Zur weiteren Stütze ihrer Anschauung wurde untersucht, welchen Einfluß *Natriumthiocyanat*, ein Salz, dessen Anion einen deutlichen, der Koagulation entgegenwirkenden, peptisierenden Einfluß auf die Eiweißkörper ausübt, auf den Verlauf der Narkose u. anderer auf Eiweißgerinnung zu beziehen den Vergiftungen zeigt. Es ergab sich, daß intravenöse Injektion von *Natriumthiocyanat*, die durch *A.*, *Amytal* oder *Morphin* erzeugte Narkose beim Kaninchen deutlich verkürzt, die tödliche Vergiftung durch *Strychnin* oder *Histamin* hintanhält, sowie dem anaphylakt. Schock entgegenwirkt, der auch auf eine Gerinnung der Nervenproteine bezogen wird. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 17. 105—11. New York, Baker Labor. of Chemistry, Cornell Univ.) H. WOLFF.

**Wilder D. Bancroft und J. E. Rutzler jr., Reversible Fällung in lebendem Gewebe.** II. Ausgehend von der auf CLAUDE BERNARD zurückgehenden Auffassung der Narkose als einer partiellen reversiblen Koagulation der Eiweißkoll. des Gehirns, berichten Vff. in Ergänzung früherer Unterss. über Tierverss., in denen *Natriumrhodanid* als Antagonist des Morphins wirksam war. Diese Wrkg. wird mit der lyotropen Funktion des Rhodans in Zusammenhang gebracht. Das Br-Ion, das in der lyotropen

Reihe auf das CNS folgt, zeigt eine ähnliche Wrkg. Es wird über Fälle berichtet, in denen Morphiumsucht, durch Anwendung von lange fortgesetzter Bromnatriumdarreichung geheilt wurde. Diese Erfolge werden mit der Theorie der Narkose als reversibler Koagulation der Nervenproteine erklärt. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 17. 186—92.)

H. WOLFF.

**Wilder D. Bancroft** und **G. H. Richter**, *Reversible Fällung in lebendem Gewebe*. III. Es bestehen 2 Typen von Geistesstörung, verursacht durch Überkoagulation oder Überpeptisation der Hirnkolloide. Bromide u. Thiocyanate verursachen bei der Dispersions-Geistesstörung (D) kataton. Erregung, bei Koagulationsstörung (C) Erregung u. Übergang in den Normalzustand. Bei Dementia praecox scheinen beide Formen C u. D vorzuliegen. C kann durch NaBr, noch besser durch NaCNS, D kann durch NaCNS erzeugt werden. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 17. 294—301. Cornell Univ.)

SCHÖNFELD.

**Wilder D. Bancroft** und **G. H. Richter**, *Reversible Fällung in lebendem Gewebe*. IV. Die Chronaxie des Froschnerven zeigt in der Abhängigkeit vom  $pH$  einen Wendepunkt bei  $pH$  etwa 4,8. Da hier der isoelekt. Punkt vieler Eiweißkörper liegt, schließen die Vff., daß die Änderung der Chronaxie mit dem  $pH$  durch Änderung des Lösungszustandes der Eiweißkörper bedingt ist. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 17. 410—13. New York, Cornell Univ. Baker Chem. Lab.)

KREBS.

**Wilder D. Bancroft** und **J. E. Rutzler jr.**, *Reversible Fällung in lebendem Gewebe*. VI. (V. vgl. C. 1932. I. 691.) Pferdeserum wird durch Histamin gefällt. Die Vff. vermuten, daß die biol. Wrkgg. des Histamins auf einer reversiblen Fällung der Gewebeeiweißkörper beruht. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 17. 570—74. New York, Baker Chem. Lab. Cornell Univ.)

KREBS.

**Wilder D. Bancroft** und **John E. Rutzler jr.**, *Reversible Fällung in lebendem Gewebe*. VII. Die pharmakolog. Wrkgg. von Strychnin, Curare, Br-Salzen u. K-Salzen werden von den Vff. auf Fällungs- u. Peptisationserscheinungen am Zelleiweiß zurückgeführt. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 17. 575—79. New York, Baker Chem. Lab. Cornell Univ.)

KREBS.

**Wilder D. Bancroft** und **John E. Rutzler jr.**, *Reversible Fällung in lebendem Gewebe*. VIII. Bulbocapnin fällt in vitro Eiweißsgg. Die Aufhebung der Bulbocapnivergiftung durch Rhodansalz u. Ephedrinsulfat wird der peptisierenden Wrkg. dieser Substanzen zugeschrieben. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 17. 597—601. New York, Cornell Univ., Baker Chem. Lab.)

KREBS.

**Wilder D. Bancroft**, **Robert S. Gutsell** und **J. E. Rutzler jr.**, *Reversible Fällung in lebendem Gewebe*. IX. Morphinvergiftete Hunde zeigen keine Entziehungssymptome, wenn sie bei der Morphinentziehung NaCNS erhalten. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 17. 637—42.)

KREBS.

**Wilder D. Bancroft**, **Robert S. Gutsell** und **John E. Rutzler jr.**, *Reversible Fällung in lebendem Gewebe*. X. Bei einem Morphinisten wurden die Morphin-Entziehungserscheinungen durch Verabreichung von NaCNS unterdrückt, was die Vff. mit der peptisierenden Wrkg. des Rhodans auf Proteine erklären wollen. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 18. 8—15. 1932.)

KREBS.

**Jean Robertson** und **Alfred Joseph Clark**, *Die Aufnahme von Äthylalkohol durch das isolierte Schildkrötenherz*. Das durchschnittliche Verteilungsverhältnis des A. zwischen Durchströmungsl. u. isoliertem Herz (Testudo graeca) beträgt bei 3,5% A. in der Durchströmungsl. 100:53, bei 0,7% A. 100:71. Danach wird also der vom isolierten Herz aufgenommene A. adsorptiv gebunden. (Biochemical J. 27. 83—85. 1933. Edinburgh, Dep. Forensic Med. a. Mat. Medica, Univ.)

MAHN.

**H. J. Jusatz**, *Die blutzuckersenkende Wirkung des Mineralwassers „Staatl. Fachingen“*. Verss. an Kaninchen. Eine 8 Tage lange Zufütterung von Fachinger Wasser setzte die Blutzuckernüchternwerte bei ausschließlich mit Kartoffel gefütterten Kaninchen herab. Die alimentäre, hyperglykäm. Blutzuckerprobe verläuft im allgemeinen niedriger bei den mit Fachinger W. gefütterten Kaninchen, als bei den mit Leitungswasser gefütterten Kontrollen. Auch im direkten Vers. der Verfütterung einer in Fachinger W. aufgelösten Zuckermenge ließ sich der abgekürzte u. niedrigere Verlauf der Belastungskurve nachweisen. (Dtsch. med. Wschr. 59. 1124—25. 21/7. 1933. Marburg, Univ., Hyg. Inst.)

FRANK.

**Bürgers**, *Weitere Untersuchungen über die Haffkrankheit*. Bei Fütterung mit Quappenfisch starben Katzen nach mehr oder weniger langer Zeit. Besonders toxisch waren die Quappenlebern. Quappenlebern wurden ausgekocht u. ausgepreßt, die

sich absetzende Ölschicht enthielt die tox. Stoffe. Das Gift verträgt Erhitzung auf 100—150°, wird aber bei 200° zerstört. (Klin. Wschr. 12. 1477—79. 23/9. 1933. Königsberg, Univ., Hygien. Inst.) WADEHN.

**C. L. Karrenberg**, *Medizinale Thalliumsatzvergiftungen*. Sammelbericht. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen. Abt. C. 3. 17—36. 1932. Bonn, Univ., Hautklinik.) FRANK.

**Carl Gutmann**, *Berufliche Nitrose-Gase-Vergiftung. Ein Fall von Heilung*. Erkrankung eines 46-jährigen Arbeiters durch Einatmung von *nitrosen Gasen* bei der Herst. eines Anilinfarbstoffes. Schwerste Krankheitserscheinungen beider Lungen, die im Verlaufe der Krankheit nachgewiesene Bronchiolitis obliterans bildete sich völlig zurück. Ausgang in Heilung. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen. Abt. A. 3. 273—76. 1932. Hamburg-Barmbeck, Allgem. Krankenh.) FRANK.

**W. E. Engelhardt**, *Chlorierte Kohlenwasserstoffe als gewerbliche Gifte*. Sammelbericht. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen. Abt. C. 4. 1—8. Jan. 1933. Berlin.) FRANK.

**H. Freund**, *Veronalvergiftung? (Selbstmord?)*. Bei geschädigtem Herzen können schon geringe Dosen *Veronal* (3—4 Tabletten) letal wirken, während Vergiftungen mit großen Dosen bei gesundem Kreislauf oft in Heilung ausgehen. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen. Abt. B. 4. 1—8. Jan. 1933. Münster i. Westf., Univ.) FRANK.

**E. Egan**, *Medizinale Ephetoninvergiftungen*. (Vgl. C. 1931. I. 2226.) Nach Zufuhr von 10 Tabletten (à 0,5 g) *Ephetonin* waren bei einem 43-jährigen Manne nur geringe Krankheitserscheinungen wahrnehmbar, die bald ganz abklangen. Vf. beobachtete nach *Ephedrin* bei Männern Steigerung der Potenz, nach *Ephetonin* die gegenteilige Wrkg. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen. Abt. A. 4. 135—36. Juli 1933. Szegedin [Ungarn], Fürsorgeanstalt f. Lungenkranke.) FRANK.

**Clifford R. Weiss**, *Atophanverbindungen verursachen toxische Lebercirrhose*. *Atophanverb.* können bei gewissen empfindlichen Individuen eine tox.-schädigende Wrkg. auf das Leberparenchym ausüben. Vf. berichtet über 3 Todesfälle nach *Atophan*, die Patienten hatten allerdings monatelang große Mengen *Atophan* zu sich genommen. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen. Abt. A. 4. 137—38. Juli 1933. Dayton [Ohio], St. Elisabeth-Krankenh.) FRANK.

**V. Iswariah und J. Christodoss David**, *Die pharmakologische Wirkung des Giftes der indischen Russell's Viper (Daboia oder Vipera elegans)*. Das Gift (wasserl., orange Krystalle) erniedrigt bei Säugetieren (Kaninchen, Ratten, Katzen, Hunden) wahrscheinlich infolge einer Paralyse der Capillaren den Blutdruck. Selbst in hohen Dosen wirkt es weder auf das Herz noch auf die Blutgefäßwände direkt ein. Intravenöse Injektionen von n. Salzlsgg. beleben die mit dem Schlangengift vergifteten Tiere. Die im Menschen nach dem Biß gefundene Giftkonz. erhöht weder die Koagulationsfähigkeit des Blutes, noch verursacht sie Hämolyse. Eine Einw. auf den niederen Respirationsmechanismus konnte nicht beobachtet werden. Die Toxizität beträgt für die untersuchten Säugetiere 2 mg/kg. Das Gift ist nicht so hitzebeständig wie das der Copraschlange. Die tox. Wrkg. wird durch Alkali zerstört. (Indian J. med. Res. 19. 1035—40. 1932. Madras, Dep. Pharmak., Med. Coll.) MAHN.

**Vladimir Morávek**, *Über die anorganischen Elemente im malignen Gewebe (Rous-sarkom der Hühner)*. Rous-sarkom ist reicher an Na u. Ca u. ärmer an K u. Mg als in n. Geweben. (Biochem. Z. 253. 340—46. 8/2. 1933. Brünn, Masaryk-Univ.-Inst. f. Pflanzenphysiologie.) KREBS.

**L. C. Scott**, *Der Kaliumgehalt benigner Uterustumoren*. Der K-Geh. von 98 gutartigen Tumoren (Fibromyomen) war im Mittel 0,166 g pro 100 g Feuchtgewicht. (Amer. J. Cancer 17. 924—31. 1933. Tulane, Univ., Abt. f. trop. Med.) KREBS.

**J. H. Quastel**, *Reduzierende Körper und Fumarase in Tumoren*. Bei der Best. der Fumarasewrkg. in Tumoren durch Messung der Drehung des l-Apfelsäure-Molybdatkomplexes trat eine dunkle Färbung der Lsg. auf, vermutlich durch Red. des Molybdates. Normale Gewebe gaben keine Verfärbung. (Nature, London 132. 101. 15/7. 1933. Cardiff, City Mental Hosp.) KREBS.

**Rolf Bull Engelstad**, *Aktives Thyreoidakolloid in einer Metastase einer malignen Struma*. Mit der biol. Acetonitrilrk. wurde in einer Schädeldachmetastase einer Struma 0,25 mg „Natriumthyroxin“ pro g Metastasensubstanz nachgewiesen. (Z. Krebsforschg. 39. 369—73. 1933. Oslo, Radiumhosp.) KREBS.

**M. Heinemann und R. Seyderhelm**, *Weitere Untersuchungen über die mitogenetische Strahlung des Blutes unter besonderer Berücksichtigung der „Strahlungen“ des Blutes von Carcinomkranken*. Blut carcinomkranker Menschen zeigt im Gegensatz zu n. Blut

keine „mitogenet.“ Strahlung. (Klin. Wschr. 12. 990. 24/6. 1933. Frankfurt a. M., Hosp. z. heil. Geist.) KREBS.

**Br. Bloch und H. Stauffer**, *Die Wirkung cancerogenen Teers auf die Eiablage und Nachkommenschaft bei Hühnern*. Injektion von krebserzeugendem Teer bewirkt bei Hühnern verringerte Eiablage u. Ansteigen des Prozentsatzes an unbefruchteten Eiern von 18% auf 59%. Bei einigen von teergespritzten Hühnern abstammenden Tieren entstand bei Injektion des Teers an der Injektionsstelle ein maligner Tumor. (Klin. Wschr. 12. 1044—46. 8/7. 1933. Zürich, Univers., Hautklinik.) KREBS.

**Carl Voegtlin, H. Kahler und R. H. Fitch**, *Die Wirkung von parenteraler Verabreichung von Zuckern auf die Wasserstoffionenkonzentration von normalen und malignen Geweben in lebenden Tieren*. Nach intraperitonealer Injektion von Zuckern stieg die Acidität im Tumorgewebe von Ratten u. Mäusen an, gemessen mit einer elektrometr. Methode der Vff. im lebenden Tier. (Science, New York [N. S.] 77. 567—68. 9/6. 1933. U. S. Publ. Health Serv.) KREBS.

**Vittorio Ghiron**, *Beiträge zur Wirkung einiger proteolytischer Fermente auf die bösartigen Tumoren der Ratten*. Injektionen von proteolyt. wirksamen Milz- u. Nebennierenextrakten bewirkten bei sarkomkranken Ratten gelegentlich Wachstumshemmungen der Tumoren. (Z. Krebsforschg. 89. 358—68. 1933. Rom, Univers., Chirurg. Klinik.) KREBS.

**M. X. Sullivan und W. C. Hess**, *Krebsuntersuchungen: Die Anwendung der Rhodanreaktion von Rupp-Schied-Thiel im Urin*. Die „Rhodanbest.“ im 24-Stdn.-Harn ergab bei gesunden Menschen 67—140 mg, bei Krebskranken 31—495 mg, bei anderen Kranken 56—273 mg. (J. Washington Acad. Sci. 23. 378—80. 15/8. 1933. Georgetown, Univ.) KREBS.

**Jean-Daniel Gringoire**, *Les vitamines B. Leur rôle dans le métabolisme hydrocarbone, leur emploi dans le traitement du diabète*. Paris: Le François 1933. (97 S.) Br.: 15 fr.

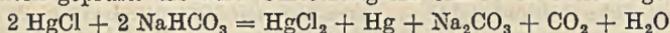
[russ.] **Alexander Wladimirowitsch Palladin**, *Lehrbuch der physiologischen Chemie*. 7. Aufl. Moskau-Leningrad: Medgis 1933. (428 S.) 6 Rbl. 50 Kop.

**Taschenbuch der Therapie**. Hrsg. von **Moritz T. Schnirer**. Ausg. 30. 1934. Leipzig: Kabitzsch 1934 ([Ausg.] 1933). (659 S.) kl. 8°. Lw. nn. M. 4.60.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Hans Kreitmair**, *Die arzneiliche Bedeutung von Rohprodukten und von Reinsubstanzen*. Durch zahlreiche Beispiele aus dem Bereich der pflanzlichen u. tier. Drogen belegte Darlegung, daß Rohprodd. u. rohe Zubereitungen trotz der Isolierung von reinen Wirkstoffen ihre Bedeutung nicht verloren haben. Es ist aber zu fordern, daß sie standardisiert werden, um dem Arzt u. Patienten die Gewähr für bestimmte u. gleichmäßige Wirksamkeit zu geben. (Fortschr. d. Therap. 9. 577—85. Oktober 1933.) HARMS.

**Virgilio Lucas**, *Chemische Unverträglichkeit von Natriumbicarbonat und Kalomel*. Diese häufig umstrittene Frage wird wegen ihrer Bedeutung für die prakt. Medizin experimentell geprüft. Es wird Umsetzung im Sinne der Gleichung:



festgestellt. Infolge Bldg. von Mercurichlorid wird gewarnt, alkal., bicarbonathaltige Wasser (Vichy) gleichzeitig mit Kalomel zu verordnen. (Bol. Ass. brasil. Pharmaceut. 14. 301—03. Juli 1933. Rio de Janeiro.) HALLSTEIN.

**H. O. Nolan**, *Die Zersetzung von Narkoseäther*. Als einfaches Verf. um sicher die Zers. von Narkoseäther zu verhindern, wird ein Zusatz von *Hydrochinon*, 1 Teil auf 5000 Teile Ä., empfohlen. Ein derart vorbereiteter Narkoseäther konnte 6 Monate lang in einer weißen, halbgefüllten Flasche an hellem Tageslicht aufbewahrt werden, ohne daß sich Peroxyde nachweisen ließen. *Resorcin* war weniger geeignet, dagegen konnte **GEOFFREY MIDDLETON** feststellen, daß auch *Benzidin* u. *Pyrogallol* die Oxydation von Ä. verhindern. (Lancet 225. 129. 15/7. 1933. Cambridge, Laborator. Hopkins.) FRANK.

**I. G. Silberg**, *Die Säuren des Chaulmoograöles und ihre Äthylester*. Ein Muster des Chaulmoograölpräparates „Mugrol“ (Äthylester der Chaulmoogra- u. Hydnocarpus-säure) wurde untersucht: klare, lackmusneutrale Fl., JZ. 86,4, Kp.<sub>20</sub> 203—227°. — Verss. zur Darstellung eines analogen Präparates: 1. durch Veresterung mit A. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

a) des Chaulmoogra öles direkt [Ausbeute (bezogen auf Öl) 55%], b) der isolierten Säuren (Einzelheiten der Verarbeitungstechnik im Original) [Ausbeute 44,6% (bezogen auf Öl)]; 2. durch Veresterung der isolierten Säuren mit  $(C_2H_5)_2SO_4$  [Ausbeute 79% (bezogen auf Öl)]. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewtitscheskaja Promyschlenost] 1932. 419—22.)  
DEGNER.

—, [Prüfungsergebnisse von Arzneimitteln.] Die pharmakolog. Prüfung des *Calcium-chinins* ergab, daß es, peroral oder subcutan gegeben, bei Kaninchen genau so schnell den Ca-Blutspiegel erhöht wie  $CaCl_2$ . Intracutan ist es am Kaninchenohr gut verträglich (nur leichte lokale Rk.). — *Staniform* (STANIFORM Ltd., Fulham, London): die vom Hersteller angegebene Zus. mag auf Grund der Zinn- u. J-Bestst. richtig sein (Methylstannijodid,  $CH_3SnJ_3$ ). Analysiert wurden Suppositorien (Glycerin-Gelatine mit 2% Staniform), Tabletten (mit Caput mortuum überzogene Tabletten aus Rohr- + Milchsucker mit 0,016 g), Streupulver (97,5% Talk; 2,5% Staniform), Salbe (zalf) (Paraffin mit 2% St.) u. Einreibung (smeersel) (Glykol + 4% St. — *Uzara* [GES. F. PHARM. U. CHEM. PRÄPARATE, Melsungen, Hessen-Nassau]. Nach Prüfung von C. D. DE LANGEN, Batavia, an 4 Patienten ist das Mittel gegen Amöbenruhr nur symptomat., aber nicht kausal wirksam. — *Dolorsan* (C. 1928. I. 2516) war deklarationsgemäß zusammengesetzt, doch waren nicht 0,81% organ. gebundenes J, sondern nur 0,17% vorhanden; 0,68% dagegen als  $NH_4J$ . — *Tölzer Jodtabletten* (C. 1932. II. 1940) können die angegebene Zus. haben. — *Fumasan* (Dr. STELKENS, Köln, unter Mitwrgk. von E. MERCK, Darmstadt, u. BOEHRINGER, Mannheim), weiße Stäbchen von einigen mm Durchmesser u. verschiedener Länge, zum Reinstechen in Zigarren u. Zigaretten, um ca. 65% des Nicotins zu entziehen. Der Kern besteht aus schießbaumwolle-ähnlichem Prod., das mit  $Al_2(SO_4)_3$  getränkt ist. — *Akru* (CHEM. FABRIK „AKRU“, Haarlem), antisept. Rasiercreme, war stark wasserhaltiges, saures  $NH_4$ -Stearat ohne Zusatz von Antisepticis. — *Renisol* (THE RENESOL LABORATORIES, New York City), Epilepsiemittel:  $NaHCO_3$ , Stärke u. ca. 63 mg Luminal je Deckelkapsel. — *Thé Lobert* (LOBERT-WITTOUCK, Brüssel): Sennesblätter, Eschenblätter, Schachtelhalm, Fenchel, Anis u. 1 Kamillenblüte. — *Kräuter gegen Rheumatismus*: *Urtica dioica*. — *Teemischung, angewendet bei Gicht u. Rheumatismus* (EMIL LANGBEIN u. Co., CHEM.-PHARM. FABR., Mellenbach, Thür.): Frangula, Arnica, Kamillenblüten, Lindenblüten, Hagebutten, Wacholderbeeren, Hirtentäschelkraut, Heidekraut, Schachtelhalm, Thymian u. Sennesblätter. — *Dr. Drummond Benlons Anti-Rheumaticum*, „*Sectasol*“ (New York): Mischung fetter u. mineral. Öle mit ca. 1% Pfefferminzöl. Die deklarierten verschiedenen Mineralsalze fehlten. — *Tee gegen Rheumatismus* (Kräuterhaus „Alpina“, FROMM u. Cie., München) nach Vorschrift von Dr. BAUMGARTEN, Wörishofen: von den deklarierten Drogen wurden gefunden: Herb. genist., Fruct. Junip., Rhiz. Calam., Rad. Ononid., nicht dagegen: Herb. Polygon., Herb. Ericae, Herb. Verb. Weiterhin waren anwesend: Leinsamen, *Fucus vesiculosus* u. Kraut von *Ononis spinosa*. — *Tee zur Nervenberuhigung* (Herst. ders.): von den deklarierten Bestandteilen vorhanden: Lindenblüten, „lavasworte!“ (Rad. Levist. ? Ref.), Salbei, Rosmarin, Majoran, Orangenblätter u. KBr. Einige Labiatenblätter wurden nicht genau erkannt (wahrscheinlich die deklarierten Pfefferminz-, Melissen-, sowie *Betonica* (?)-Blätter). Nicht gefunden: Amyl. Lupuli, Herb. Card. bened. u. Rad. Valv. (?). Zusätzlich: Galiumfrüchte. — *Brom-Nervacit* (PHARM. LABOR. A. HERBER, Wiesbaden): rotbraune Fl. mit 0,76% Diäthylbarbitursäure; 0,14% Antipyrin; 2,73% Br, ferner  $PO_4'''$ , K, Na,  $NH_4$  u.  $NH_3$ , vermutlich auch Saccharin [KBr 4 (statt 5)% u. Naphodyl (= Antipyrin-Diäthylbarbitursäure) 0,9 (statt 3)%]. — *Taumagen-Tabletten* (C. 1924. I. 2798); Deklaration: KJ 0,15; Extr. Hyoscyami 0,003; Extr. Belladonnae 0,002; Papaverin hydrochlor. 0,002; Rad. Liquir. plv. ad 0,2. Gefunden 0,14 KJ u. Papaverin. Die Extraktmengen sind zu klein für den Nachweis. — *Harleminia Zenuw-Kiespijnpoeders* (H. Nerven- u. Zahnschmerzpulver) (JOH. SCHOTANUS, Aerdenhout): 0,500 g Acetanilid. — *Sanalgin-Tabletten* (PHARM. LABOR. D. ST. LEONHARDS-APOTHEKE, Basel): 0,315 g Phenacetin; 0,135 Coffein; 0,225 g Dimethylaminoantipyrin, 0,0135 g Bolus; 0,2115 g Weizenstärke. — *Bronchisan-Asthma-Tabletten* (Dr. ERNST SILTEN, Berlin): die deklarierte Zus. (C. 1929. I. 3007) konnte qualitativ bestätigt werden. — *Interna* (Dr. H. OSCHMANN, Düsseldorf): Mischung von (342 Teilen) Saccharose u. (142 T.)  $Na_2SO_4$  u. Spuren von Phenolphthalein. *Interna stark* enthält mehr (deklariert 5%) Phenolphthalein. — *Blutreinigende Laxierpillen* (HUGO REMMLER, Berlin): die deklarierten Bestandteile Aloe, Tub. Jalap. u. Sapo med. konnten nachgewiesen werden. — *Grains de Vals*

(H. NOGUES, Paris): Podophyllin, Rhamnusextrakt (cascara u./oder frangula); vielleicht auch Aloe. — *Alpro-Kerne* (Harzburger Entfettungstabletten) (ADLER-APOTHEKE, Harzburg): Rhamnusextrakt (wahrscheinlich Cascara) u. Fucus vesiculosus. — *Arctwan* (C. 1929. II. 1426): die Deklaration konnte, hinsichtlich Salol u. Urotropin, auch quantitativ bestätigt werden. — *Wassersuchtpulver Nephrisan* (F. ZIETHEN, München-Solln): wahrscheinlich Mischung von  $K_2SO_4$  u. MgO mit verschiedenen Pflanzenpulvern (Scilla?, Capsicum?). — *Ludwinas Salbe* (MIJ. „SPIRAEA“, Watergraafsmeer): Fett, Harz, Bleicarbonat u. Campher. — *Hädensa-Hämorrhoidalsalbe* (vgl. C. 1925. II. 214): die Zus. „Ung. Hydrarg. 0,5 g; Amm. sulfo-ichth. 0,3 g; Menthol recrist. 3,0 g; Ung. Lanae 76 g, Vasel. flav. 2,2 g. Ol. Arachidis 18,0 g“ konnte bestätigt werden. Die Zus. ist gegenüber der Analyse von 1925 geändert. — „*Compauzalp*“ (MENJE COMPAAN, Stadskanaal); Terpentin, Wollfett u. Vaseline? — *Euaesep* (M. EVERSZ, Wesermünde), Mundwasser mit 1% Sublimat u. 5,5%  $H_2O_2$ . — *Sandelölpillen mit Salol* („DE SALAMANDER“, Groningen): die Zus. „Ol. Santali ostind. 0,04; Salol 0,04, Cera flava 0,08; Rad. Liquir. 0,04; MgO 0,09 pro pil. I“ konnte bestätigt werden. — *Antiseptische Sicherheitsovale* (Dr. ALB. BERNHARD Nachf., Berlin):  $B(OH)_3$ , Citronensäure u. Chininsulfat (statt -chlorhydrat). — *Apiol* des Dr. JORET u. HOMOLLE (PUJOL u. CIE., Paris) war frei von Tri-o-kresylphosphat. — *Dr. Sulzberger Flußstinktur* (Salzunger Tropfen) (Alleinvertreter BROCADES u. STHEEMANN, Amsterdam): wahrscheinlich alkoh. Auszug aus Aloe, Safran, Rhabarber u. Enzian. — *Kartoffelin* (2 Muster): W. 13,7 bzw. 13,9%, Stärke (nach WAGENINGEN) 73,3 bzw. 73,7%, in Übereinstimmung mit früheren Analysen, auch des Rijksbureaus voor Onderzoek van Handelswaren in s'-Gravenhage. — *Bioplastina Serono* (ISTITUTO NAZIONALE MEDICO FARMACOLOGICO SERONO, Rom), laut Deklaration 25%/ig. asept. Emulsion von Lecithin u. Lutein in physiolog. NaCl-Lsg. Eiweiß, Lecithin, Lutein u. NaCl nachweisbar. Das Lecithin ist der Eidotteremulsion anscheinend nachträglich zugesetzt. — *Teegemische von der Nederl. Kruiden-Vereeniging „Boerhave“* (Amsterdam): *Regulustee* gegen Hartleibigkeit: Süßholzwurzel, Sennesblätter, Senneschoten u. Fliederblüten. *Pectora-Tee*, Brustkräuter: Süßholzwurzel, Klatschrosenblüten, Blätter, Blüten u. Wurzeln von Althaea off. L. *Cephalo-Tee*, Kopfschmerzkräuter: Lavendelblüten, Hartheu, Cardobenedictenkräuter, Krauseminze u. Primelblüten. *Tricarda-Tee* gegen Gallensteine: Rhabarberwurzel, Rhamnuswurzel, Cardobenedictenkräuter, Schafgarbe, Wurzel von Pferdeblume, Wasserdreiblatt (Menyanthes) u. Enzianwurzel. *Scrophula-Tee*, gegen Scrophulose: Stiefmütterchen, Primelblüten, Salbei, Samen Foenugraci (ziemlich stark zerkleinert) u. Majoran. *Diureta-Tee*: Wacholderbeeren, Laborandiblätter, Fliederblüten, Berberisbeeren, Schachtelhalm, Orthosiphonblätter, Lestiviumwurzel, Petersilienfrüchte, Kirschenstiele u. noch einige nicht erkennbare Bestandteile. — *Dermo-Tee*, gegen Hautleiden: Lindenblüten, Fliederbeeren, Berberitzenbeeren u. -wurzeln; nicht näher identifizierbare Compositenblüten, Hölzer u. Blätter. — *Meloria-Tee*, gegen nervöse Depressionen: Lavendelblüten, Zimt, Kümmel, Fenchel, Cardamom- u. Korianderfrüchte, Kamillen, Ingwerwurzel, einige harzartige Stückchen usw. *Pulmo-Tee*, gegen Lungenbeschwerden: Huflattich, Isländisches Moos, Salbei u. a. nicht identifizierbare Blätter. *Asthma-Tee*: Polygala, Schafgarbe, Fenchel u. wahrscheinlich Salbei. *Nervina-Tee*: Lavendelblüten, Kamillen, Pfennigkraut, Amyl. Lupul., Thymian, einige weiße Dolden u. Würzelchen. — *Tannkosan Nr. 101* (FR. TANNHAUSER, Moers), homöopath. Komplexmittel mit Lecithin, Chinin arsenicosum, Ferrum phosphoric. ana D 5. Diese Bestandteile konnten nachgewiesen werden. — *Cupronat* (C. 1929. I. 1964): die Zus. konnte bestätigt werden. — *Blutreiniger Kräutertee* (EMIL LANGBEIN u. Co., Chem. Fabr. Mellenbach, Thür.): wie deklariert wurden gefunden: Cortex. Frangulae, Flores Acaciae (von Prunus spinosa L.), Flor. Calendulae, Fol. Juglandis, Fol. Rosmarini, Fol. Salviae, Fol. Urticae, Fructus Juniperi, Herba Centaurii, Herba Equiseti, Herba Fumariae, Herba Millefolii, Herba Taraxaci, Herba Violae tricolor., Lignum Santali, Rad. Liquiritiae, Semen Lini. — *Sauerstoffkur „Rowazon“* (J. B. HESPER, Homöopath): MgO (mit ca. 14%  $MgO_2$  u. etwas Carbonat). — *Essence fine* (F. F. DE SMET, Antwerpen): gelbliche, wss. Fl. mit etwas Pfefferminzöl. — *Indische Kräuter gegen Nierensteine* (SINGER IMPORT COMP., Groningen): Folia Orthosiphonis u. Kraut von Phyllanthus Niruri L. (meniran). (Meded. Rijks-Inst. pharmaco-therap. Onderzoek Nr. 23. 153—202. 1932. Beilage zu Nederl. Tijdschr. Geneeskunde.)

HARMS.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Geheimmittel. Pyophag*: konz. wss. Auszug aus Saturoja calamintha, Tussilago u. Thymian. Wundheilmittel. — *Tota-*

*quina*: billiges Ersatzmittel für Chinin. (Pharmaz. Mh. 14. 140—42. 160—63. Juli 1933.)

HARMS.

**Otto von Schickh**, *Über neue synthetische Arzneimittel. Arithritine* (MAY u. BAKER, London): o-jodoxybenzoesaures  $\text{NH}_4$ . Gegen Neuritis u. Arthritis. — *Ipral*: äthylisopropylbarbitursaures Ca. — *Biloptin* (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., Berlin): Dijodphenylcinchoninsäure zur peroralen Röntgendiagnostik der Galle (wieder aus dem Handel zurückgenommen). (Angew. Chem. 46. 485—90. 22/7. 1933.)

HARMS.

**T. E. Boldyrew**, *Insekticide und desinfizierende Eigenschaften des Teerchroms*. Ein als „Smolochrom“ („Teerchrom“) bezeichnetes Prod. aus 41,67% Fichtenteer, 21,67%  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 11,66% NaOH u. 25% W. wurde auf seine physikal., chem., insekticiden u. baktericiden Eig. untersucht. Als Mittel zur Läusebekämpfung u. auch als Desinfizienzien war es unbrauchbar. (Militär-med. Z. [russ.: Wojennomedizinski Shurnal] 3. 314—22. 1932. Leningrad, Mil.-med. Akad.)

DEGNER.

**Durczin**, *Die Antisepsis und Desinfektion der Mund- und Rachenhöhle*. Prüfung von „Ringulein“-Tabletten, das sind ringförmige, eine Kombination von Estern der p-Oxybenzoesäure u. Pfefferminz- oder Fenchelöl enthaltende Tabletten. Sie werden als absol. unschädlich bezeichnet. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 73. 574—75. 3/10. 1933.)

DEGNER.

**Chemisch-Pharmazeutische A.-G. Bad Homburg**, Bad Homburg, übert. von: **Arthur Abelmann**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Kamillenextraktpräparaten*. Die Präparate bestehen aus einem alkal., wss.-alkoh. Kamillenextrakt unter Zusatz von Kamillenöl. Sie zeigen bei Verdünnung mit W. keine Trübung. (A. P. 1 926 929 vom 17/4. 1928, ausg. 12/9. 1933. D. Prior. 2/7. 1927.)

SCHÜTZ.

**Paul Bost**, Hohen Neuendorf, Nordbahn, *Resorbierbares Gewebe für chirurgische Zwecke*. Weitere Ausbildg. des Verf. gemäß D. R. P. 508783, dad. gek., daß die Fäden zu einem Gewebe vereinigt werden. Das Gewebe kann homogenisiert oder unhomogenisiert angewendet werden. (D. R. P. 585 958 Kl. 30i vom 11/12. 1927, ausg. 13/10. 1933. Zus. zu D. R. P. 508 783; C. 1930. II. 3603.)

SCHÜTZ.

**Chemische Fabrik von Heyden A.-G.** (Erfinder: Curt Philipp), Radebeul, Dresden, *Haltbare Mischungen aus aktives Halogen enthaltenden organischen Verbindungen*, 1. dad. gek., daß man Halogenylverbb. organ. Sulfonsäureamide mit neutralen Estern von gesätt. Fettsäuren mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen mischt. — 2. dad. gek., daß man diesen Mischungen freie gesätt. Fettsäuren oder die den Halogenylverbb. zugrunde liegenden Amide oder Mischungen beider zusetzt. Beispiele: 5 Teile p-Toluolsulfondichloramid werden mit 45 Teilen einer Mischung aus 50 Teilen Stearinsäuremethylester u. 50 Teilen Stearin gemischt. Man erhält eine beständige, 10% p-Toluolsulfondichloramid enthaltende Salbe. (D. R. P. 572 033 Kl. 30h vom 4/7. 1929, ausg. 9/3. 1933.)

SCHÜTZ.

**Gedeon Richter R. T.**, Budapest, *Zäpfchen*. Durch die Zugabe von erhöhten Mengen an Traubenzucker zu der Zäpfchenmasse wird eine erhebliche Wirkungssteigerung der im Zäpfchen befindlichen Arzneimittel bewirkt. (Ung. P. 105 653 vom 2/4. 1931, ausg. 16/3. 1933.)

KÖNIG.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Haltbare Lösung des 2,7-Dimethyl-3,6-diamino-10-methylacridiniumchlorids*. Man bringt in die wss. Lsg. des 2,7-Dimethyl-3,6-diamino-10-methylacridiniumchlorids ein reduzierendes Mittel, z. B. Na-Bisulfit oder Na-Hydrosulfit, ein. Beispiel: 1000 Gewichtsteile einer 2%ig. wss. Lsg. des Hydrochlorids werden mit einer Mischung von 0,5 Gewichtsteilen  $\text{NaHSO}_3$  u. 0,5 Gewichtsteilen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  versetzt. Nach 48 Stdn. wird die Lsg. filtriert u. ist klar u. haltbar. Den Lsgg. können noch andere therapeut. wirksame Verbb., z. B. Glucose, Adrenalin, Säureamide, Glycerin, Pyridin,  $\text{CaCl}_2$  oder Ag-Salze zugesetzt werden. (Schwz. P. 161 495 vom 14/1. 1932, ausg. 17/7. 1933. D. Prior. 15/1. 1931. Zus. zu Schwz. P. 152 086; C. 1932. II. 4383.)

SCHÜTZ.

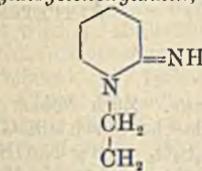
**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung einer wässrigen Lösung des Salzes von 3,6-Diamino-10-methylacridin und dem Farbstoff aus 1 Mol. Tetrazo-o-tolidin und 2 Moll. 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure*. Man läßt auf 3,6-Diamino-10-methylacridiniumchlorid den Farbstoff aus 1 Mol. Tetrazo-o-tolidin u. 2 Moll. 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure einwirken u. bringt das *Rk.-Prod.* in einer wss. Lsg. des Farbstoffes aus 1 Mol. Tetrazo-o-tolidin u. 2 Moll. 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure zur Auflsg. Die Lsg. dient zur Behandlung von Infektionskrankheiten,

besonders der *Piroplasmose* der Rinder u. Hunde. (Schwz. P. 162 585 vom 11/4. 1932, ausg. 1/9. 1933. D. Prior. 16/4. 1931.) SCHÜTZ.

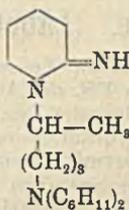
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Hochkonzentrierte wässrige Lösung eines Salzes der 3,5-Dijod-4-pyridon-N-essigsäure*. (Schwz. P. 161 687 vom 2/6. 1932, ausg. 17/7. 1933. D. Prior. 15/10. 1931. — C. 1933. I. 3217 [D. R. P. 570 860].) SCHÜTZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. (Erfinder: Max Bockmühl und Leonhard Stein), Frankfurt a. M., *Herstellung wässriger Lösungen von 1-Phenyl-2,3-dialkyl-4-dialkylaminopyrazolonen mit 1-phenyl-2,3-dialkylpyrazolon-4-aminomethansulfonsauren Salzen und deren Derivaten*, gek. durch die Verwendung von Urethanen der niederen Alkohole als Lösungsvermittler. Die erzielten Lsgg. werden parenteral gut vertragen. (D. R. P. 585 532 Kl. 30h vom 10/10. 1930, ausg. 4/10. 1933.) SCHÜTZ.

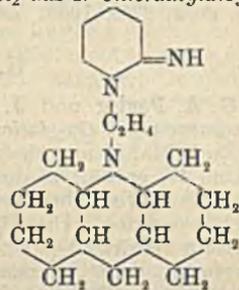
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von basischen Verbindungen der heterocyclischen Reihe*. (Hierzu vgl. E. P. 377255; C. 1933. I. 262.) Nachzutragen ist folgendes: Durch Einw. von 2-Aminopyridin (I) auf *N*-Chloräthylperhydrocarbazol (II) in Toluol in Ggw. von Na-Amid (2 Stdn. am W.-Bad) wird 2-Perhydrocarbazylaminopyridin erhalten, Kp.<sub>2</sub> 200—205°, F. des Dihydrobromids 209°. — Aus II entsteht durch Einw. von Dibenzylamin u. Hydrierung des Rk.-Prod. *N*-Aminoäthylperhydrocarbazol, Kp.<sub>4</sub> 145—150°, das mit 2-Chlorpyridin beim Erhitzen im Bombenrohr das 2-Perhydrocarbazyläthylaminopyridin liefert, Kp.<sub>2</sub> 200—205°, F. des Dihydrobromids 209°. — Aus Dicyclohexylamin u. Äthylenchlorhydrin bei 150° entsteht *N*-Oxyäthylidicyclohexylamin, Kp.<sub>1</sub> 145—150°, das in Chlf. mit SOCl<sub>2</sub> das *N*-Chloräthylidicyclo-



A



B



C

hexylamin (III) liefert. Dieses gibt mit I in Aceton die Verb. A, F. des Dihydrochlorid 230°. — Setzt man I mit III in Toluol in Ggw. von NaNH<sub>2</sub> um, so entsteht die A entsprechende, jedoch den bas. Rest in der 2-Stellung tragende Verb., Kp.<sub>2</sub> 190—195°, F. des Dihydrobromids 198°. — Durch Einw. von Acetessigester auf  $\beta$ -Dicyclohexylaminoäthylchlorid in Ggw. von Na-Äthylat, 2 Stdn. bei 80°, Zusatz von HCl, Abdest. des überschüssigen Esters mit Dampf, Erhitzen des Rückstandes mit Eg. 24 Stdn. wird 1-Dicyclohexylaminopentanon-4 erhalten, Kp.<sub>2</sub> 158—165°, Red. dieses mit Ni u. H<sub>2</sub> (100°, 50 at) zu 1-Dicyclohexylaminopentanol-4, Kp.<sub>3</sub> 167—173°, u. Einw. von SOCl<sub>2</sub> in Bzl. wird 1-Dicyclohexylaminopentylchlorid erhalten. Dieses liefert mit I eine Verb., F. des Dihydrochlorids 233°, Zus. B. — Aus I u. Chloräthylperhydroacridin (IV) wird eine Verb. erhalten, F. des Dihydrochlorids 202°, Zus. C. — Aus IV u. 2-Methylpyrazolin entsteht entsprechend eine Verb., F. des Monohydrochlorids 191°. (Schwz. PP. 161 737, 161 738 vom 4/4. 1932, ausg. 17/7. 1933. D. Prior. 4/4. 1931, 161 747 vom 4/4. 1932, ausg. 1/8. 1933. D. Prior. 4/4. 1931, 161 748, 161 749, 161 750, 161 751, 161 752 vom 15/7. 1932, ausg. 1/8. 1933. Zus. zu Schwz. P. 158 827; C. 1933. I. 4542.) ALTP.

Standard Brands Inc., Delaware, V. St. A., *Gewinnung von aktivierten Lipoiden* durch Bestrahlung von Lipoiden, z. B. Ergosterin, in Diäthylendioxyd- oder Mischungen dieses mit z. B. Äthylacetat, Bzl., Triäthanolamin, in dünnen Schichten mit ultraviolettem Licht. — Die so erhaltenen Lsgg. besitzen antirachit. Wrkg. u. sind haltbar. (E. P. 394 408 vom 15/1. 1932, Auszug veröff. 20/7. 1933. A. Prior. 21/4. 1931.) ALTP.

Bernhard Zondek und Carl van Eweyk, Berlin, *Gewinnung von weiblichem Sexualhormon aus Harn*, dad. gek., daß 1. im Harn von schwangeren Frauen oder trächtigen Tieren o. dgl. bei schwach saurer Rk. durch Zusatz von in W. l. Schwermetallsalzen organ. Säuren Ndd. erzeugt werden, die das Hormon enthalten, — 2. das Hormon aus dem Nd. durch Behandeln der Fällung mit H<sub>2</sub>S o. dgl. in die wss. Lsg.

übergeführt wird, — 3. die Gewinnung des Hormons aus dem Nd. durch Anwendung von Stoffen mit geringer Oberflächenspannung als Lösungsm., wie Alkoholen, Äthern, Estern, Chlf., Urethanen u. dgl., erfolgt, — 4. die unreine Lsg. des Hormons in einem organ. Lösungsm. durch Behandeln mit derartigen Lösungsm. gegebenenfalls gereinigt u. konz. wird, — 5. durch Vornahme einer 2. Schwermetallfällung nicht mehr eine Fällung des Hormons, sondern eine weitere Entfernung insbesondere färbender u. riechender Begleitsubstanzen bewirkt wird. — Z. B. wird der *Harn* schwach angesäuert u. mit Pb-Acetat verrührt, der Nd. abgesaugt, gewaschen u. in wenig W. mit  $H_2S$  zers. Das Filtrat wird nochmals mit Pb-Acetat behandelt u. der Nd. wie vor behandelt. — Man kann die Fällung auch mit Hg-Acetat oder Ag-Acetat erzeugen. — Ferner kann man den Pb-Nd. bei  $50^\circ$  mit A. digerieren, den A. verdampfen, den Rückstand in wenig A. aufnehmen, die Lsg. h. filtrieren u. in Aceton gießen. Die filtrierte Lsg. wird eingeeengt, mit Essigester oder Acetessigester versetzt u. mit W. geschüttelt. Das Hormon bleibt in der nicht wasserhaltigen Schicht. (D. R. P. 583 910 Kl. 12p vom 13/6. 1928, ausg. 12/9. 1933.)

ALTPETER.

**Bernhard Zondek und Carl van Eweyk**, Berlin, *Gewinnung von weiblichem Sexualhormon aus Harn* mittels Schwermetallsalzen organ. Säuren, Zus. zu Pat. 583910, dad. gek., daß in W. unl. Schwermetallsalze organ. Säuren Anwendung finden, an welche das Hormon adsorbiert wird. — *Harn* wird mit *stearinsäurem Fe* kräftig verrührt, die M. filtriert, der Filtrückstand mehrmals mit h. A. extrahiert. Der in absol. A. l. Teil enthält das Hormon. Ebenso kann man *stearinsäures Pb* oder *tribas. Pb-Acetat*, Zus. 2  $PbO \cdot Pb(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  verwenden. (D. R. P. 584 966 Kl. 12p vom 5/4. 1930, ausg. 27/9. 1933. Zus. zu D. R. P. 583 910; vgl. vorst. Ref.)

ALTPETER.

## G. Analyse. Laboratorium.

**G. A. Fester und J. Cruellas**, *Neue Laboratoriumsapparate. Zum Schutz von Präparaten gegen Oxydation* verbinden Vff. die Aufbewahrungsflasche durch ein Glasrohr (mit Hahn) mit einer Flasche, die eine Lsg. von 15 g  $Na_2S_2O_4$  u. 8 g NaOH in 120 cem W. enthält u. durch einen hydraul. Verschuß mit der Atmosphäre in Verb. steht; die Aufbewahrungsflasche kann mit einem Heberrohr zur Entnahme der Fl. versehen werden. Die  $O_2$ -Absorption aus dem Gasraum wird durch mehrmaliges Schütteln bewirkt. — Um bei der Dest. flüchtiger Riechstoffe eine Berührung der Dämpfe mit dem Gummistopfen zu vermeiden, haben Vff. einen *Destillierkolben* konstruiert, dessen Hals am oberen Ende mit einem Kühlmantel versehen ist. Der Kolben kann auch mit paraffiniertem oder lackiertem Korkstopfen benutzt werden, während ohne den Schutz der Überzug schmilzt. (Rev. Fac. Quim. ind. agric. 2. Nr. 4. 156—57. 1932.)

R. K. MÜLLER.

**C. C. Coffin**, *Ein einfacher automatischer Druckregler*. Es wird ein neuer automat. arbeitender Druckregler beschrieben, der gegenüber den bisherigen, mit Ventilen ausgestattet, gewisse Vorteile besitzt u. sich besonders auch für die Kontrolle niederer Dampfdrucke eignet. Vff. hat ihn zur Konstanthaltung des Druckes über Fl.-Bädern angewandt, die bei konstanter Temp. sieden sollen. (J. Amer. chem. Soc. 55. 3646—47. Sept. 1933. Halifax.)

HOPPE.

**E. B. Hershberg und E. H. Huntress**, *Automatische Druckregulatoren für die Vakuumdestillation. II. Schwefelsäure als Manostatflüssigkeit*. (I. vgl. C. 1933. I. 3937.) Vff. beschreiben ausführlich eine weitere einfache Kontrollapparatur, die sich von der früher beschriebenen hauptsächlich durch Verwendung von konz.  $H_2SO_4$  als Manostatfl. u. die dadurch bedingte Neukonstruktion des Manostaten unterscheidet. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 344—46. 15/9. 1933. Cambridge, Mass., Inst. of Techn.)

ECK.

**R. Richardson**, *Eine Titrationpipette als Rührer*. Es wird eine Meßpipette beschrieben, die gleichzeitig als Rührer dient u. ein schnelles u. exaktes Arbeiten bei der Titration gestattet. (J. Amer. chem. Soc. 55. 2794—95. Juli 1933. Montreal, McGill Univ., Dep. of Physical Chem.)

GAEDE.

**Otto Goeke**, *25 Jahre „Eisenoxyd nach L. Brandt“*. Überblick über die Entwicklungsgeschichte des reinen  $Fe_2O_3$  als Urtitersubstanz nach BRANDT (C. 1910. II. 1947. 1916. II. 1190). (Z. analyt. Chem. 94. 232—37. 26/9. 1933.)

ECKSTEIN.

### Elemente und anorganische Verbindungen.

**Karl M. Herstein**, *Tafeln zum mikrochemischen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Metallen*. Es wird in Tafelform eine Übersicht über den mikrochem.

Nachweis u. die quantitative Best. der Metalle Ag, Hg, Pb, Cu, Bi, Cd, Sn, As, Sb, Fe, Cr, Al, Mn, Ni, Co, Zn, Ba, Sr, Ca, Mg, K, Na u.  $\text{NH}_3$  gegeben, wie sie allgemein in der Mikrochemie angewandt werden. (Amer. Dyestuff Reporter 22. 442—44. 17/7. 1933.)

WOCKEL.

**Louis Waldbauer und E. St. Clair Gantz**, *Quantitative spektrographische Untersuchungen über Mitfallung. II. Elemente der 2. Gruppe mit Bariumsulfat.* (I. vgl. C. 1932. II. 410.) Vff. untersuchten die Reinheit des in Anwesenheit von Be, Mg, Ca, Zn, Sr u. Cd gefällten  $\text{BaSO}_4$  auf spektrograph. Wege. Die Fällung wurde nach dem Verf. von POPOFF u. NEUMANN (C. 1930. I. 2453) vorgenommen. Es zeigte sich, daß Be, Mg u. Zn nicht, Ca, Sr u. Cd dagegen mitfallen. Wenn Cd als  $\text{CdJ}_2$  vorlag, ist die Adsorption an  $\text{BaSO}_4$  besonders groß, vermutlich infolge Bldg. des Komplexes  $\text{CdJ}_4^{--}$  (vgl. HEYM, C. 1920. I. 558). (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 311—13. 15/9. 1933. Iowa City, Univ.)

ECKSTEIN.

**Kishori Mohan Sil**, *Eine neue Methode zur Trennung des Bleies vom Zink mit nachfolgender Bestimmung.* Pb u. Zn lassen sich in ammoniakal. Lsg. mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei Ggw. bestimmter Mengen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  quantitativ trennen. Der Pb-Nd. läßt sich in einfacher Weise in  $\text{PbO}$  umwandeln. In der Pb-freien Lsg. kann Zn nach üblichen Methoden bestimmt werden. — Die Lsg., die zweckmäßig  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  u.  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  enthält, wird mit der erforderlichen Menge 3%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  u. einem Überschuß von konz.  $\text{NH}_3$  versetzt. Nach  $1\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen auf dem W.-Bad unter gelegentlicher Zugabe von  $\text{NH}_3$  ist der Nd. kristallin geworden. Nach Filtration wird der Nd. mit h., ammoniakal. W. Zn-frei gewaschen, dann mit h. W. u. schließlich mit wenig A. Nach Trocknung bei  $110$ — $120^\circ$  wird der Nd. vom Filter gel., das unter Zusatz von etwas  $\text{HNO}_3$  versetzt wird, u. schließlich über einer kleinen Flamme oder im Luftbad erhitzt, wobei der Nd. in  $\text{PbO}$  übergeht. — Bei Ggw. von Cl<sup>-</sup> läßt sich der Pb-Nd. nicht in reines  $\text{PbO}$  überführen. (J. Indian chem. Soc. 10. 137—41. März 1933. Rangpur, Carmichael Coll., Chem. Labor.)

LORENZ.

**Lewis Reeve**, *Verbesserungen beim Vakuumschmelzverfahren zur Bestimmung von Gasen in Metallen.* Vf. beschreibt Verbesserungen der von VACHER u. JORDAN (C. 1932. I. 1931) entwickelten App. Der Graphittiegel, der die Schmelze enthält, ist in einem Sillimanittiegel freihängend untergebracht. Die Gassammelgefäße wurden so gestaltet, daß durch Entfernung der in einem Gefäß gesammelten Gase stets der erforderliche Unterdruck hinter der Hg-Diffusionspumpe gehalten werden kann. Nach Beschreibung der allgemeinen Vers.-Durchführung werden Verss. besprochen, deren Ziel es war, die Red. der Oxyde in ihrer Temp.-Abhängigkeit festzustellen, um so ein Verf. zu entwickeln, das bei stufenweiser Steigerung der Temp. eine getrennte Red. des in verschiedener Oxydform vorliegenden  $\text{O}_2$  ermöglichen sollte. Die Verss. wurden an Eisenproben durchgeführt, die mit Al, Si, Mn desoxydiert waren, sowie an  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern. Es ergab sich, daß  $\text{FeO}$  bis  $1050^\circ$ ,  $\text{MnO}$  bis  $1150^\circ$ ,  $\text{SiO}_2$  bis  $1300^\circ$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bis  $1550$ — $1600^\circ$  mit hinreichender Ausbeute reduziert wurden. Dementsprechend entwickelt der Vf. ein Verf. der fraktionierten Best. von  $\text{O}_2$  bei stufenweiser Erhitzung. Die Vers.-Ergebnisse wurden durch mkr. Unters. u. Vergleich mit Ergebnissen der elektrolyt. Rückstandsanalyse nachgeprüft. Es zeigt sich, daß beide Verff. ein etwa gleiches Bild von der Zus. der Einschlüsse vermitteln. Eine Fehlermöglichkeit liegt in der etwaigen Verschiebung der Gleichgewichtsbedingungen bei den verschiedenen Temp. Der  $\text{N}_2$ -Geh. ergab keine Unterschiede bei der gewöhnlichen u. der fraktionierten Best. Der  $\text{H}_2$ -Geh. war bei dem zweiten Verf. stets größer. Es wird dies aus der geringeren Löslichkeit des  $\text{H}_2$  im Eisen bei niedrigeren Temp. erklärt. (Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. Contr. Nr. 56 [Ch. C. Iron Steel Divis.] 21 Seiten. Juli 1933.)

WENT.

**Friedrich Hecht**, *Bemerkung zur quantitativen Mikromineralanalyse.* Prioritätsanspruch des Vf. betr. Ausführung komplizierter quantitativer mikroanalyt. Trennungen gegenüber THURNWALD u. BENEDETTI-PICHLER (C. 1932. II. 2851) unter Bezugnahme auf die C. 1931. II. 3641 referierte Arbeit. (Mikrochemie 14. [N. F. 8.] 81—83. 1933. Wien, Univ.)

ECKSTEIN.

**A. A. Benedetti-Pichler**, *Bemerkungen zur quantitativen Mikromineralanalyse.* Entgegnung auf vorst. referierte Arbeit. (Mikrochemie 14. [N. F. 8.] 84. 1933. New York.)

ECKSTEIN.

**Winifred C. A. Guthrie und Christina C. Miller**, *Die Bestimmung der Gesteinsbestandteile durch Halbmikromethoden.* Die halbmikrochem. Analyse wird an Hand der Best. der quantitativen Zus. eines Crinanits u. eines Olivindolerits beschrieben. Zum Aufschluß gelangen  $0,1$  g Gestein, welche mit  $0,6$  g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  geschmolzen u. mit  $20$  ccm W.

gelaugt wurden. Mit 6 ccm 5-n. HCl wird zur Trockne geraucht, mit 10 ccm W. u. 1 ccm HCl aufgenommen u. im gewöhnlichen Gang weiterverarbeitet. Die Methode hat den Vorteil, daß man mit sehr wenig Substanz auskommt u. nur kleine Filtrate hat. Die Analysen der oben erwähnten Materialien sowie Analysen eines Feldspates, eines Tons u. eines Olivinbasalts ergaben gute Übereinstimmung mit makrochem. Kontrollanalysen. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **23**. 405—15. Sept. 1933.) ENSZLIN.

**Olof Rodhe**, Rahlstedt bei Hamburg, *Bestimmung des Gehaltes an Sauerstoff oder brennbaren Bestandteilen in Gasen* durch Verbrennung u. Messen des Vol. der Verbrennungsgase. Das zur Verbrennung notwendige Gas, im Falle der Best. von  $O_2$  z. B.  $H_2$ , wird, um Explosionen in der Apparatur zu vermeiden, dem zu untersuchenden Gas erst im Verbrennungsraum beigemischt. (E. P. **394 292** vom 8/3. 1933, ausg. 13/7. 1933.) GEISZLER.

**Frank Owen Barralet** und **Colbert Eric Richards**, London, *Vorrichtung zur Prüfung von Luft auf einen Gehalt an Kohlenoxyd* oder anderen schädlichen Gasen. Auf den aus einem elast. Werkstoff, z. B. Gummi, bestehenden Boden eines runden Behälters wird eine mit  $PdCl_2$  getränkte Papierscheibe gelegt, die mit einer am Rande mit einem Loch versehenen runden Platte von gleicher Farbe wie die Papierscheibe bedeckt wird. Die Platte drückt man mit einem Ring, der innen ein Gewinde besitzt, das in ein Gewinde an der Außenwand des runden Behälters eingreift, fest auf das Reagenspapier. Auf jeder Seite des Loches im Rande der Platte sind gefärbte Knöpfe angebracht, von denen der eine die Farbe besitzt, die das Reagenspapier annimmt, nachdem es 5 Min. lang einer Atmosphäre ausgesetzt war, die 0,05% CO enthielt, während beim zweiten Knopf die durch eine Atmosphäre mit 0,1% CO hervorgerufene Färbung des Papiers zugrunde gelegt war. Nachdem der App. der Einw. der zu untersuchenden Atmosphäre ausgesetzt wurde, kann man durch Vergleich der Färbung des Reagenspapiers mit der Farbe der Knöpfe feststellen, ob die Atmosphäre einen schädlichen Geh. an CO besaß oder nicht. Durch Drehen der Platte kann man die Probe mit dem gleichen Reagenspapier mehrmals wiederholen. (E. P. **396 672** vom 29/5. 1933, ausg. 31/8. 1933.) GEISZLER.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**A. L. Bloomfield**, *Funktionelle Prüfung eines chemischen Betriebes: einige theoretische Gesichtspunkte*. Vortrag mit Kalkulationsbeispielen. (Trans. Instn. chem. Engr. **10**. 95—104. 1932.) R. K. MÜLLER.

**E. Kirschbaum**, *Über den Wirkungsgrad von Rektifizierböden*. Der ideale u. wirkliche Wirkungsgrad weichen zahlenmäßig voneinander ab u. stehen in einem bestimmten Verhältnis zueinander, das vor allem vom Rücklaufverhältnis abhängig ist; dies wird durch Verss. an Sieb- u. Glockenböden bewiesen. Vf. untersucht den Einfluß der Fl.-Verteilung auf dem Boden u. der Dampfgeschwindigkeit auf den Wirkungsgrad. Die Höhe der Schaumschicht auf dem Boden erreicht bei einer bestimmten Fl.-Konz. ein Maximum. Der mittlere Wirkungsgrad nimmt mit der Dampfgeschwindigkeit zu bis zu einem Höchstwert, der mit zunehmendem Rücklaufverhältnis abnimmt. Der ideale Wirkungsgrad der einzelnen Böden bleibt von oben nach unten zunächst konstant mit ca. 100%<sub>0</sub>, um dann nach den unteren Böden hin stark abzunehmen; dieser Erscheinung kann durch Vergrößerung des Bodenabstandes nach unten hin entgegengewirkt werden. (Chem. Fabrik **6**. 431—36. 18/10. 1933. Karlsruhe, T. H., Inst. f. App.-Bau.) R. K. MÜLLER.

**Bartel Granigg**, Leoben, *Verfahren zum Trennen von Materialien mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften* in einem in einem geschlossenen Rohr oder in einer Rinne geführten strömenden Medium unter Einw. eines magnet. Feldes u. der Schwerkraft, dad. gek., daß das zu trennende Material der Wrkg. einer zusätzlichen, schräg gegen die Rohrachse u. aufwärts gerichteten Fl.-Strömung ausgesetzt wird, so daß durch die resultierende Wrkg. der Schwerkraft, der Fl.-Strömung u. des magnet. Feldes die in Bewegung befindlichen Materialien in verschiedene Bahnen in der Richtung der Grundströmung geleitet werden. — Durch die Summierung der für die Scheidung wirksamen Kräfte u. durch die Ausscheidung störender Kräfte, wie Oberflächenspannung u.

Reibung, ist es möglich, die Scheidung auch bei schwach magnet. Materialien vorzunehmen. Nach Oe. P. 127073 soll der das zu scheidende Gut führende Fl.- oder Gasstrom sowie die magnet. oder elektr. Einw. mit der Bewegungsenergie von zusätzlichen Fl.- oder Gasströmen kombiniert werden, welche mit der Richtung des Hauptfl.- oder Gasstromes einen Winkel zwischen 0 u. 180° einschließen. (Oe. P. 123 960 vom 12/8. 1927, ausg. 25/7. 1931, und Oe. P. 127073 [Zus.-Pat.] vom 26/4. 1928, ausg. 25/2. 1932.)

GEISZLER.

Walter Dällenbach, Schweiz, *Feststellung von Rissen in Hochvakuumgefäßen.* (F. P. 666 953 vom 4/1. 1929, ausg. 8/10. 1929. D. Prior. 5/1. 1928. — C. 1929. I. 2456 [E. P. 303512].)

GEISZLER.

Walter Dällenbach, Schweiz, *Feststellung von Rissen in Hochvakuumgefäßen.* Das zu untersuchende Gefäß wird mit NH<sub>3</sub>-Dämpfen unter Druck gefüllt. Als Indicator für etwa austretendes NH<sub>3</sub> dient HgNO<sub>3</sub>, mit dem das Äußere des Gefäßes bestrichen ist. Man kann auch Leinwand oder Papier mit der Indicatorlsg. tränken u. auf das Gefäß auflegen. (F. P. 39 652 vom 29/12. 1930, ausg. 11/2. 1932. D. Prior. 20/1. 1930. Zus. zu F. P. 666 953; vgl. vorst. Ref.)

GEISZLER.

Koppers Co. of Delaware, Pittsburgh, übert. von: Joseph Becker, O'Hara Township, *Behandeln von Gasen mit Flüssigkeiten.* In allen Fällen, in denen Gase mit solchen Fl. behandelt werden, die Metalle angreifen, werden Waschtürme benutzt, denen ein äußerer Metallmantel die mechan. Festigkeit gibt, während der eigentliche Waschprozeß in einem inneren zweiten Turm aus widerstandsfähigem Material stattfindet. Die zu behandelnden Gase, z. B. Kraftgase, werden trocken in den Zwischenraum zwischen Außenturm u. Waschturm eingeleitet, treten vom Boden aus in diesen ein u. werden dort im Gegenstrom mit der Waschfl., z. B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, behandelt. Der untere Teil des Außenturmes ist zum Schutz gegen überlaufende Waschfl. ebenfalls mit säurebeständigem Material, z. B. Holz, ausgekleidet. (A. P. 1 920 623 vom 18/5. 1931, ausg. 1/8. 1933.)

HORN.

Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth, *Verfahren zum Zerlegen von Gasgemischen.* Die Zerlegung von Gasgemischen, z. B. die Abscheidung von W.-Dämpfen, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> u. dgl. aus Gasen durch teilweise Verflüssigung wird dad. vervollständigt, daß im Kältespeicher der Verflüssigungsmaschine adsorbierende Stoffe, z. B. akt. Kohle, Kieselsäuregel u. dgl. angeordnet werden. Es wird hierdurch eine bessere Trennung der Gasgemische u. ein Freihalten der Vorr. von Nebelteilchen erreicht. (E. P. 365 890 vom 6/3. 1931, ausg. 11/2. 1932. D. Prior. 6/3. 1930.)

HORN.

Dryce Corp. of America, New York, übert. von: Charles L. Jones, Pittsburgh, und John D. Small, New York, *Herstellung festen Kohlendioxyds.* Fl. CO<sub>2</sub> wird in einer druckfesten Kammer unter einem etwa dem Tripelpunkt entsprechenden Druck durch teilweise Verdampfung in derartig geregeltem Zeitmaß abgekühlt, daß die Mehrzahl der Krystalle in ca. 1,6 mm Länge anfällt. Darauf werden die Krystalle mit einer durch teilweise Verdampfung im Vakuum erzielten Temp. von ca. — 96° in einer Preßform wesentlich höherer Temp. einem zur Verflüssigung der kleineren Krystalle führenden Druck unterworfen u. dieser wird so lange aufrechterhalten, bis die RekrySTALLISATION des verflüssigten Anteils in den Zwischenräumen zwischen den größeren Krystallen unter Bldg. durchscheinender Blöcke von überall gleichmäßiger Struktur beendet ist. (A. P. 1 927 173 vom 28/3. 1929, ausg. 19/9. 1933.)

MAAS.

Dryce Corp. of America, New York, übert. von: Walter S. Josephson, Brooklyn, *Herstellung festen hydratrischen Kohlendioxyds.* Ein Strahl fl. CO<sub>2</sub> u. feinsprühendes W. werden gleichzeitig in eine wärmeisolierte Kammer einander entgegenströmend eingeführt; das schneeige Kondensationsprod. wird gepreßt. Bei Verwendung des Prod. zum direkten Kühlen von W. enthaltendem Gut, wie Obst, wird die durch W.-Dampfkondensation am verdampfenden festen CO<sub>2</sub> bedingte, für das Kühlgut nachteilige Lufttrockenheit vermieden. (A. P. 1 927 175 vom 16/10. 1929, ausg. 19/9. 1933.)

MAAS.

### III. Elektrotechnik.

K. G. Wennerström, Malmköping, *Elektrischer Schmelzofen mit Widerstandsbeheizung für Metalle und andere elektrisch gut leitende Stoffe*, bei dem eine auf dem Schmelzgut schwimmende Schicht aus geschmolzener Schlacke oder einem anderen

elektr. schlecht leitenden Stoff als elektr. Widerstand dient, dad. gek., daß die Schicht in einem auf dem Schmelzgut schwimmenden, nur einen Teil der Badoberfläche bedeckenden, ring- oder schalenförmigen Behälter eingeschlossen ist. — Es wird eine Berührung der Schlacke mit der Ofenwandung vermieden. Außerdem kann man mit einer kleinen Menge Schlacke als Widerstand arbeiten. (D. R. P. 582 175 Kl. 31a vom 29/10. 1931, ausg. 10/8. 1933. Schwed. Prior. 5/11. 1930.) GEISZLER.

**Louis Burgess**, New York, *Lichtbogenofen*. Der Ofen wird mit Überdruck betrieben, der durch die bei der Rk. in dem abgeschlossenen Ofenraum entwickelten Gase erzeugt wird. Zur Regelung des Überdruckes dient ein mit einem Drosselventil versehenes Ableitungsrohr für die Gase. Damit das Ventil nicht durch die Hitze der Gase u. mitgerissenen Flugstaub zerstört wird, leitet man vor dem Ventil in das Rohr einen Sprühnebel von W. u. führt das Gemisch zweckmäßig erst durch einen Absetztopf. Die Charge wird in einen mit dem Schmelzraum des Ofens luftdicht verbundenen Behälter abgestochen. Man braucht auf diese Weise den Überdruck im Ofen nach Beendigung der Rk. nicht aufzuheben, bevor man die fl. Charge entfernen kann. (A. P. 1 923 076 vom 16/1. 1932, ausg. 22/8. 1933.) GEISZLER.

**Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von elektrischen Isolierstoffen aus Leinöl, Holzöl oder deren Firnissen oder Gemischen aus diesen Ölen durch Einführung von Schwefel und Sauerstoff*, dad. gek., daß die Stoffe zunächst mit Schwefel oder schwefelabspaltenden Stoffen vopolymerisiert u. danach durch Sauerstoff oder Luft oxydiert werden. — Bei diesem Verf. können die Stoffe nicht mehr Schwefel aufnehmen als in der ersten Stufe eingeführt wird. Selbst bei längerem Stehen an der Luft wird nur Sauerstoff aufgenommen, der ohnedies in der zweiten Verf.-Stufe eingeführt wird. Man erhält also Erzeugnisse von einem ganz bestimmten Geh. an Schwefel u. Sauerstoff. — Beispiel: 100 Teile Leinöl werden mit 20 Teilen gepulvertem Schwefel vermischt, u. das Gemenge wird auf etwa 200° erhitzt. Anschließend wird das verdickte Öl durch Lufttrocknung in bekannter Weise weiterverarbeitet. Es können den Isolierstoffen beliebige Füllstoffe, wie Ruß, Kaolin, Asbest, Glimmer, Papier, zugesetzt werden, z. B. kann man gleiche Teile von Leinöl u. Asbest als Ausgangsstoffe benutzen. An Stelle von Schwefel kann man auch Schwefelchlorür oder andere schwefelabspaltende Stoffe verwenden, u. man kann die Rk. durch Sikkative u. durch die bei der Kautschukvulkanisation üblichen Katalysatoren beschleunigen. (D. R. P. 584 627 Kl. 21c vom 25/7. 1929, ausg. 22/9. 1933.) HEINRICHS.

**Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft**, Berlin, *Geschichteter Baustoff aus Faserstoffbahnen und Kunstharzmischungen als Bindemittel, insbesondere für elektrische Isolierzwecke*, dad. gek., daß das Bindemittel aus einer Mischung von Schellack mit einem Kondensationsprod. mehrwertiger Alkohole u. mehrbas. Säuren besteht. Vorteilhaft wird ein Kunstharz gewählt, das unter Mitverwendung einbas., ungesätt. Säuren oder ihrer Ester hergestellt ist u. beispielsweise trocknende Öle oder deren Fettsäuren, Naturharz u. Ricinusöl enthält. — Der Isolierstoff besitzt hinreichende elektr. Festigkeit, aber auch Ölundurchlässigkeit in Richtung der Schichten u. ist daher besonders geeignet zur Verwendung bei ölgefüllten elektr. Vorr., wie Transformatoren, Schaltern u. Kabeln, als Isolierstoff für Hochspannungsdurchführungen für die Leiter an Öltransformatoren oder Ölschaltern oder für Kabelsperrmuffen bei ölgefüllten Kabeln. — Beispiel: 125 Teile Phthalsäureanhydrid, 68 Teile Glycerin, 110 Teile Leinölfettsäure, 35 Teile Harz u. 18 Teile Ricinusöl werden unter Rühren rasch auf 250° erhitzt, u. das entstehende Harz wird 2 Stdn. lang bei 240—250° gehalten. Unter Rühren wird dann eine gleiche Gewichtsmenge von Schellack hinzugesetzt. Die M. ist nach dem Erstarren fertig zum Gebrauch. (D. R. P. 584 784 Kl. 21c vom 8/9. 1931, ausg. 23/9. 1933. A. Prior. 8/9. 1930.) HEINRICHS.

**N. V. Maschinerieen- en Apparaten Fabrieken**, Holland, *Verfahren zum Tränken von elektrischen Isolierstoffen mit Öl*. Zur Entfernung von Verunreinigungen, besonders von W., aus dem Öl u. zur Verhinderung der Aufnahme von Verunreinigungen beim Tränkvorgang führt man das Öl durch eine Reihe von Autoklaven mit immer stärker werdendem Unterdruck u. dazwischengeschalteten Filtern dem geschlossenen Tränkbehälter zu. Aus diesem gelangt das Öl wieder in den ersten Tränkbehälter. (F. P. 747 654 vom 16/12. 1932, ausg. 22/6. 1933. D. Prior. 30/11. 1932.) GEISZLER.

**Charles Jean Victor Féry**, *Sammler*, dessen negative Elektrode in aufgeladenem Zustand aus Sn u. dessen positive Elektrode aus Pb besteht. Um ein Abfallen der akt. M. von den Elektroden zu verhindern, packt man sie in eine Füllmasse aus porösem,

säurefestem keram. Werkstoff ein. Nach F. P. 750672 soll als Baustoff für den Sammlerbehälter Al oder eine Legierung aus 90% Al, Rest Sn, verwendet werden. An die Behälterwand legt sich das reduzierte Sn an, während sich die positive Elektrode aus Pb in der Mitte des Behälters in der Füllmasse befindet. Der Sammler besitzt geringes Gewicht u. ist unzerbrechlich. (F. P. 748 630 vom 25/3. 1932, ausg. 6/7. 1933 und F. P. 750 672 vom 10/5. 1932, ausg. 16/8. 1933.) GEISZLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ernst Thorasch**, Mannheim, und **Leo Schlecht**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Akkumulatoren durch Druck- und bzw. oder Wärmebehandlung von zweckmäßig aus Metallcarbonyl gewonnenen Metallpulvern*, dad. gek., daß die Metallpulver dieser Behandlung im Gemisch mit festen Zusatzstoffen unterworfen werden, welche während oder nach der Behandlung aus dem Metallpulver oder der fertigen Metallfritte ganz oder teilweise entfernt werden. — Als Zusatzstoffe eignen sich insbesondere Stoffe, die sich während der Wärmebehandlung verflüchtigen, also z. B. Ammoniumsalze, wie *Ammoniumbicarbonat*, oder Stoffe, die sich unter Bldg. von gasförmigen Verbb. zersetzen, z. B. *Oxalsäure*, oder schließlich Stoffe, wie *Natriumchlorid* u. dgl., die während der Druck- u. bzw. oder Wärmebehandlung im festen Zustand zurückbleiben. Man erhält, insbesondere wenn hoher Preßdruck oder hohe Sintertemp. angewendet wird, ein hochporöses Metallgerüst, dessen Porenwandungen erschütterungsbeständig sind. (D. R. P. 583 869 Kl. 21b vom 24/2. 1929, ausg. 11/9. 1933.) HEINRICHIS.

**Alfred Ihlenfeld**, Köln-Kalk, *Verfahren zur Herstellung von elastischen Scheidern oder Filtern für Akkumulatoren*, dad. gek., daß die Herst. ausschließlich aus Weichgummiteilchen erfolgt, die locker aneinandervulkanisiert werden. — Durch Veränderung der Korngröße der Weichgummiteilchen ist es leicht möglich, Scheider von größerer oder kleinerer Porosität herzustellen. Die Scheider werden in der Stärke mit einem kleinen Aufmaß hergestellt, in den Elektrodensatz eingeschoben, dann leicht zusammengepreßt u. so in das Akkumulatorgefäß eingesetzt. Der Plattensatz wird so unter Spannung gehalten, sitzt also in der Zelle fest u. verschleißt nicht frühzeitig durch Stöße u. Erschütterungen der Batterie. (D. R. P. 583 931 Kl. 21b vom 1/8. 1930, ausg. 12/9. 1933.) HEINRICHIS.

**Egyesült Izzólámpa és Villamossági R.-T.**, Ujpest, *Glühfadenlampe mit Edelgasfüllung*, enthaltend außer der Gasfüllung noch geringe Mengen *Jod*. Die Metallteile bestehen aus durch *J* nicht angreifbaren Metallen (*Pt*, *Mo*, *W*) oder sind damit überzogen. (Ung. P. 105 765 vom 1/5. 1931, ausg. 16/3. 1933.) KÖNIG.

**De Forest Radio Co.**, Jersey City, übert. von: **Allen B. Du Mont**, Bloomfield, N. J., *Glühkathode für Entladungsröhren*. Die Kathode besteht aus einem Draht aus einer Legierung von etwa 15% Cr, 20% Fe u. Ni als Rest. Sie besitzt auf helle Rotglut erhitzt eine hohe Emission. Wenn sie mit einem besonderen elektronenemittierenden Stoff überzogen ist, dann ist ihre Emission etwa dreimal so hoch als die einer Kathode aus einem thoriumhaltigen Wolframdraht. (A. P. 1 924 543 vom 26/11. 1928, ausg. 29/8. 1933.) GEISZLER.

#### IV. Wasser. Abwasser.

**R. Klausner**, *Tätigkeit der öffentlichen Wasserwerke auf dem Gebiete des Nutzwassers*. Zur Verbesserung der Nutzwasserversorgung von Prag aus dem Vltavafluß erwies sich das **ADLER-Verf.** wegen des zu hohen Cl-Verbrauches (über 20 mg/l) u. das **Verf. nach KROULÍK** durch Zusatz von 1 g Ca(OH)<sub>2</sub> je Liter u. Ausfällen des Kalkes durch CO<sub>2</sub> wegen prakt. Schwierigkeiten zur Beseitigung der gelben Färbung als ungeeignet; nach **Verss.** in größerem Maßstab wird mittels des **Elektralverf.**, durch elektrolyt. Behandlung mit Al-Elektroden bei einem Stromverbrauch von 50 Amp. je Sekundeliter eine befriedigende Entfärbung erzielt. (Chim. et Ind. 29. Sond.-Nr. 6 bis. 293—97. Juni 1933.) MANZ.

—, *Wasserreinigung für industrielle Zwecke*. Das durch Ebbe u. Flut beeinflusste Themsewasser wird für die Zwecke des Gaswerks in Beckton in einer Anlage von ca. 760 ccm stündlicher Leistung mit Kalkzusatz bei 4stdg. Klärzeit zur Beseitigung der Schwebstoffe u. der SiO<sub>2</sub> behandelt u. gefiltert. (Chem. Age 29. 302—04. 30/9. 1933. United Water Softeners Ltd.) MANZ.

**Luigi Schioppa**, *Versuche über einige Fragen betreffend die oligodynamisch-baktericide Wirkung des Silbers*. Die baktericide Wrkg. metall. Ag wird durch die Härte des W. nicht beeinflusst, desgleichen nicht durch Ggw. von Fe u. Mn. Dagegen setzt

H<sub>2</sub>S die oligodynam. Wrkg. etwas herab. Die stärkste Wrkg. beobachtet man bei 37° (Ann. Igiene 43 [N. S. 16]. 571—84. August 1933. Pavia.) GRIMME.

J. W. Bugbee, W. S. Mahlie, W. Rudolfs, Abel Wolman und Earle B. Phelps, *Forschung in Chemie und Reinigung des Abwassers. Eine kritische Übersicht der Literatur von 1932.* (Sewage Works J. 5. 567—94. Juli 1933.) MANZ.

Leon B. Reynolds, *Geschichte der chemischen Fällung.* Übersicht über Entw. u. prakt. Anwendung der Reinigung von Abwasser mit Chemikalien. (Sewage Works J. 5. 595—99. Juli 1933. Palo Alto, Californien, Univ.) MANZ.

Leon S. Kraus, *Schlammfäulung in Peoria, Illinois.* Um ein Faulbecken rasch in Betrieb zu bringen, wird dieses mit W. teilweise gefüllt, auf 30—32° beheizt, allmählich mit Schlamm unter Einstellung des pH-Wertes auf 6.5 durch Kalkzusatz halb gefüllt u. die weitere Zuführung von Schlamm nach Zu- bzw. Abnahme der flüchtigen Säuren geregelt. Bei Zusatz von Belebtschlamm im Vorklärbecken im Verhältnis 1:1 der Trockensubstanz erhält man einen Schlamm von 3—5%, bei der Fäulung nimmt der Trockensubstanzgeh. um höchstens 1% zu. Vf. empfiehlt, die Ausfäulung in 2 Stufen vorzunehmen, in der ersten Stufe unter solchem Durchsatz, daß durch kräftige Gasblgd. eine homogene Durchmischung des gesamten Faulraum-inhaltes erreicht wird, während Trennung von Ablauf u. Schlamm in einem zweiten, mit Rücksicht auf die nur noch geringe Gasblgd. offenen Becken durchgeführt wird. Thermophile Fäulung des unverd. Ablaufs von der Alkoholdest. konnte mit Erfolg nur bei Temp. bis zu 57° durchgeführt werden, wobei der Geh. des Gases an CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>S mit der Temp. steigt. (Sewage Works J. 5. 623—34. Juli 1933.) MANZ.

Isaac Lévy, Frankreich, *Vorrichtung zur Herstellung von Chlordioxydlösungen*, die besonders zur Sterilisation von Trinkwasser angewandt werden, durch Dest. eines KClO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O-Gemisches, bestehend aus zwei abwechselnd zu bestimmten Entw.-Gefäßen mit Vorr. zum Einschleusen der Gasentw.-Mischung während des Betriebes, an die 6 Absorptionsgefäße angeschlossen u. derart durch Gasleitungen verbunden sind, daß jedes Absorptionsgefäß als erstes oder letztes der Reihe geschaltet werden kann, so daß eine systemat. Absorption des entwickelten ClO<sub>2</sub> ermöglicht wird, während an das Ende der Absorptionsgefäßreihe eine Absaugvorr. für das entwickelte Gas sich anschließt. (F. P. 751 782 vom 3/3. 1933, ausg. 9/9. 1933.) MAAS.

Hans Pick, Aussig, *Wiederbelebung von beim Entchlören von Wasser erschöpfter Aktivkohle.* Die Kohle wird mit verd. Alkalilauge behandelt. (Tschechosl. P. 43 793 vom 26/7. 1928, ausg. 25/5. 1933.) SCHÖNFELD.

United Water Softeners Ltd., London, *Enthärten von Wasser mittels basenaustauschenden Stoffen*, die mit NaCl-Lsg. regeneriert werden. An Hand einer Zeichnung ist eine Vorr. zur Herst. der NaCl-Lsg. resp. zum Beschieken des NaCl-Gefäßes beschrieben. (E. P. 398 130 vom 1/5. 1933, ausg. 28/9. 1933.) M. F. MÜLLER.

Carbo-Norit-Union Verwaltungs-Ges. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Reinigen von Flüssigkeiten*, insbesondere von Abwässern, mittels pulverförmiger oder körniger Adsorptionsmittel in Form eines Filters. An Hand einer Zeichnung ist die Einrichtung des Filters näher beschrieben. Vgl. D. R. P. 579 643; C. 1933. II. 1411/1412. (F. P. 748 801 vom 10/1. 1933, ausg. 10/7. 1933. D. Priorr. 25/1. u. 25/6. 1932.) M. F. MÜLLER.

## V. Anorganische Industrie.

A. Guyer und A. Likiernik, *Über den Aufschluß von Rohphosphaten mit Salpetersäure.* Vf. untersuchen, wie die Rk. von HNO<sub>3</sub> mit Rohphosphaten (Florida-Hardrock-Phosphat) durch Änderung der Säurekonz. (DD. 1,38; 1,33; 1,26), der Säuremenge u. durch anschließende Trocknung beeinflusst wird. 5 g Rohphosphat werden mit einer bestimmten Menge HNO<sub>3</sub> übergossen u. durch Umrühren gemischt. Zur Verfolgung des Rk.-Verlaufes wird die Mischung von Zeit zu Zeit gewogen; nach 24 Stdn. Rk.-Dauer wird die wasserl., die citratl. u. die unl. Phosphorsäure in einem Ansatz gravimetr. oder colorimetr. bestimmt. Die Einw. der HNO<sub>3</sub> erfolgt unter starker Erwärmung, Schaumbldg. u. NO-Entw. Mit konz. Säure ist die Rk. in etwa 20 Min. beendet, bei den verdünnteren Säuren nach etwa 1 Stde. Während der Rk. findet zuerst eine Gewichtsverminderung statt (Entweichen von CO<sub>2</sub>, HF, SiF<sub>4</sub>, Stickoxyden, W.-Dampf), dann eine Gewichtszunahme (infolge der Hygroskopizität der Prodd.). Bei der Entw. wird in überwiegender Menge wasserl. Phosphorsäure gebildet. Dicalciumphosphat

entsteht nur in geringer Menge (wahrscheinlich infolge einer Sekundärkk.), selbst wenn die Säuremenge zu seiner Bldg. gerade ausreicht; in diesem Falle reagiert die Salpetersäure nur mit der Hälfte des Tricalciumphosphats, der Rest bleibt unl. Der Umsatz zu wasserl. Phosphorsäure ist von der Säurekonz. wenig abhängig; beim Aufschluß mit konz. HNO<sub>3</sub> bildet sich etwas mehr citratl. Phosphorsäure als beim Aufschluß mit verd. Säure. Die Wasserstoffionenzkonz. ändert sich wenig, solange noch flüchtige Bestandteile vorhanden sind (p<sub>H</sub> = 4 bis 3,5), sie steigt dann rasch (p<sub>H</sub> = 3) u. bleibt konstant, bis freie Phosphorsäure gebildet wird, um dann weiter zu steigen. Die HNO<sub>3</sub>-Konz. hat wenig Einfluß auf den p<sub>H</sub> des Rk.-Gemisches. Mit zunehmender Säuremenge steigen die Stickstoffverluste, am wenigsten bei der verd. HNO<sub>3</sub>; bei den stärker konz. Säuren steigen die Stickstoffverluste von dem Punkte ab, bei dem sich stöchiometr. Monocalciumphosphat bilden sollte, stark an. Die Stickstoffverluste sind zum größten Teile durch die eigentliche Aufschlußrk. bedingt. Wird die Mischung nach beendeter Rk. auf dem W.-Bad getrocknet, dann ergibt sich: die W.-Löslichkeit sinkt sehr stark mit steigender Trocknungsdauer (unabhängig von der Konz. der HNO<sub>3</sub>), die Citratlöslichkeit steigt wenig an (1—2%), die Stickstoffverluste steigen stark, aber unregelmäßig an. — Einige Verss. werden mit minderwertigem Gafsa-Phosphat durchgeführt; die Ergebnisse gleichen den oben beschriebenen; die Stickstoffverluste sind wesentlich höher (vermutlich infolge höherer Geh. an organ. Verb.). (Helv. chim. Acta 16. 1033—44. 2/10. 1933. Zürich, Eidgen. T. H., Techn.-chem. Labor.) LOR.

**D. M. Newitt und H. K. Sen**, *Die Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Elektrolyse bei hohen Drucken*. Ausführlichere Wiedergabe des C. 1932. II. 3762 referierten Vortrags mit Diskussion. (Trans. Instn. chem. Engr. 10. 22—34. 1932.)

R. K. MÜLLER.

**Harold S. Elford**, *Australische Nichtmetallerze. I. Alunit*. Beschreibung der austral. Vorkk.; Darst. von Al, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> u. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Übersicht über die amerikan. Patente für Verarbeitung von Alunit. (Chem. Engng. Min. Rev. 25. 353—58. 5/8. 1933.)

R. K. MÜLLER.

**Deberag, Deutsche Beratungsgesellschaft für die chemische und metallurgische Industrie m. b. H.**, Berlin, *Herstellung von Wasserstoffsperoxyd*. Zu F. P. 747148; C. 1933. II. 1412 ist nachzutragen, daß ein Dest.-App. verwendet wird, bei dem die Zuleitung der Dest.-Fl. mit der Dampfzuleitung u. Vakuumleitung gekuppelt ist, wodurch automat. die Zuführung der Dest.-Fl. so geregelt werden kann, daß das gebildete H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unmittelbar nach seiner Entstehung abdest. — Die Dest.-Fl. werden z. B. in rotierenden geheizten Dest.-Röhren einer Zentrifugalwrkg. ausgesetzt, wobei die zu dest. Lsg. zweckmäßig mit Hilfe von Streudüsen zerstäubt wird. (D. R. P. 567 601 Kl. 12i vom 20/9. 1931, ausg. 20/9. 1933.)

DREWS.

**Charles Pouyau**, Perigueux, *Gewinnung von Chlor und Alkalihydraten auf elektrolytischem Wege*. Der Elektrolyseur weist durch Diaphragmen getrennte Anoden- u. Kathodenräume auf, die filterpressenförmig angeordnet sind. Das räumliche Fassungsvermögen der Anodenräume ist größer als das der Kathodenräume, wodurch auf dem HITTORFSCHEN Phänomen beruhende ungünstige Wrkgg. vermieden werden. Außerdem soll die Temp. der Anodenfl. höher als die der Kathodenfl. sein. Der Elektrolyt durchströmt zuerst die Anoden- u. danach die Kathodenräume. (E. P. 397 300 vom 9/8. 1933, ausg. 14/9. 1933. F. Prior. 11/8. 1931.)

DREWS.

**Du Pont Ammonia Corp.**, übert. von: **Frank C. Blake**, Delaware, *Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung von Synthesen*. Exotherme katalyt. Rkk. werden in der Weiso durchgeführt, daß die Frischgase im Kontaktofen im indirekten Wärmeaustausch mit den in Rk. befindlichen Gasen stehen. Der Katalysator ist mehrfach unterteilt. An der Eintrittsstelle der Frischgase befindet sich eine elektr. Widerstandsheizung. Das Verf. dient insbesondere zur Durchführung der NH<sub>3</sub>-Synthese. (A. P. 1 829 734 vom 26/10. 1925, ausg. 3/11. 1931.)

HORN.

**Selden Co.**, Pittsburgh, übert. von: **Alphons O. Jaeger**, Crafton, *Ammoniak-synthese*. Als Katalysator dient bei Ausgang von einer N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Mischung, Anwendung von Temp. bis 600° u. Drucken bis 250 at eine Basenaustauschermischung, die einen nicht siliciumhaltigen Basenaustauscher enthält, in welchem wenigstens ein katalyt. wirksamer Stoff in nicht austauschbarer Bindung vorliegt u. der Fe enthält. Die Mischung wird gegebenenfalls gemeinsam mit einer Alkalimetallverb. u. als solche, oder in Verdünnung mit indifferenten Stoffen, oder als Überzug auf Trägern angewendet. (A. P. 1 926 099 vom 8/3. 1928, ausg. 12/9. 1933.)

MAAS.

**Harry Pauling**, Deutschland, *Salpetersäureherstellung*. Durch Verbrennung von NH<sub>3</sub> erhaltene, bis auf 250—300° abgekühlte N-Oxydase werden durch direkte Berührung mit konz. 65%ig. HNO<sub>3</sub> abgekühlt u. mit HNO<sub>3</sub>-Dämpfen beladen, darauf im Gegenstrom zu einer im Umlauf befindlichen Menge verdünnterer HNO<sub>3</sub> geführt u. schließlich zur Kondensationsanlage geleitet. Die durch Berührung mit den h. Gasen erwärmte Umlaufsäure wird durch einen unter Minderdruck stehenden Verdampfer geführt u. kehrt in abgekühltem Zustand in den Kreislauf zurück. Die im Minderdruckverdampfer frei werdenden Dämpfe dienen in einer Rektifizierkolonne zur Konz. der aus der Kondensationsanlage der Rektifizierkolonne zugeführten verd. Säure. Die aus der Rektifikationskolonne abziehenden Dämpfe werden nach der Verdichtung zu W. bzw. zu verd. HNO<sub>3</sub> der Kondensationsanlage für die nitrosen Gase zugeführt. (F. P. 752 042 vom 7/3. 1933, ausg. 15/9. 1933.) MAAS.

**International Agricultural Corp.**, übert. von: **Robert E. Vivian**, New York, *Phosphorgewinnung*. Phosphor-Sauerstoffverb., wie Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Phosphatgestein), werden in Ggw. von Kohle bei Temp. von 600—800° mit überschüssigem Cl<sub>2</sub> behandelt; aus den Reaktionsgasen werden die P-Chloride abgeschieden oder — gegebenenfalls nach vorheriger Abtrennung von gleichzeitig gebildetem FeCl<sub>3</sub> u. AlCl<sub>3</sub> — durch W.-Dampf in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. HCl gespalten. Die Restgase werden im Verf. wieder verwertet. (A. P. 1 926 072 vom 3/6. 1931, ausg. 12/9. 1933.) MAAS.

**Victor Chemical Works**, übert. von: **Nils C. Lindberg**, Crete, und **Benjamin Toubes**, Chicago Heights, *Phosphoreisenverarbeitung*. Eine Mischung aus gemahlenem, z. B. 25% P enthaltendem Phosphoreisen u. Alkalicarbonat im Verhältnis z. B. von 44:56 Gewichtsteilen wird mit 10—15% seines Gewichts verd. Alkaliphosphatlg. oder Lsg. von Alkalihydroxyden oder -sulfaten von 1 bis 5° Bé, vorzugsweise 1—3° Bé angefeuchtet u. auf Temp. unterhalb des F. (900—1100°) erhitzt. Das Prod. wird gelaugt, die Lsg. vom Rückstand getrennt, mit Atzalkali in geringem Überschuß über die zur Trialkaliphosphatldg. erforderliche Menge versetzt u. zur Kristallisation gebracht. (A. P. 1 926 747 vom 2/1. 1931, ausg. 12/9. 1933. E. P. 398 437 vom 28/3. 1933, ausg. 5/10. 1933.) MAAS.

**Metallgesellschaft Akt.-Ges.**, Deutschland, *Verfahren zum Trennen flüchtiger Metalle, Metalloide und ihrer Verbindungen*. Die Trennung der flüchtigen Prodd. erfolgt in einem rotierenden Ofen, der durch Heizgase nach beiden Ofenenden hin auf verschieden hohe Temp. gebracht wird. Mit dem Strom der Gase werden die verschieden flüchtigen Metalle oder Metallverb. nach verschiedenen Seiten aus dem Ofen abgeführt. Das Verf. soll insbesondere zum Trennen von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>2</sub> u. SO<sub>3</sub> dienen. (F. P. 748 332 vom 30/12. 1932, ausg. 1/7. 1933. D. Prior. 2/1. 1932.) HORN.

**Pacific Coast Borax Comp.**, übert. von: **Thomas M. Cramer**, Long Beach, und **George A. Connell**, Wilmington, *Borsäuregewinnung* aus unl. CaNa<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>9</sub> (durch Aufbereitung v. anhydr. Ulexit) durch Einw. einer B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- u. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-haltigen Lsg., Abtrennung des entstehenden CaSO<sub>3</sub> u. Ausfällung von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus der Lsg. durch Einleiten von SO<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> unter Wiedergewinnung einer zur Umsetzung von weiterem Ulexit geeigneten Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-haltigen Lsg. Bei der Wiederverwendung der Lsg. reagiert in Ggw. des B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auch Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit dem Ulexit. (A. P. 1 927 014 vom 12/8. 1926, ausg. 19/9. 1933.) MAAS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Nickelcarbonyl* durch Einw. von CO oder CO-halt. Gasen auf Nickel u. Schwefel enthaltende Stoffe unter Druck. Zweckmäßig benützt man Ausgangsmaterialien, die neben Ni u. S noch schwefelbindende Schwermetalle, wie Cu, Co oder Fe enthalten. Z. B. wird ein Material benützt, das durch Zusammenschmelzen eines Ni-Fe-Minerals mit CaSO<sub>4</sub>, CaO u. C erhalten worden ist u. das 25% Ni, 55% Fe u. 20% S enthält; dieses wird unter 200 at CO-Druck 8 Stdn. bei 200° ansteigend bis 275° erhitzt. Dabei gehen 99% des Ni in Nickelcarbonyl über. Der Rückstand enthält fast die gesamte Menge S an Eisen gebunden. Dazu weitere Beispiele. Vgl. D. R. P. 571 225; C. 1933. I. 2593. (F. P. 749 434 vom 23/1. 1933, ausg. 24/7. 1933. D. Prior. 3/2. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Bayerische Stickstoffwerke Akt.-Ges.**, Berlin, *Schnellazotieren von Carbid* in Einsatzöfen, 1. gek. durch Anwendung mehrerer vertikaler Kanäle im Carbid gemeinsam mit der Initialzündung vom Boden aus. 2. dad. gek., daß in an sich bekannter Weise bei erhöhten Drucken gearbeitet wird. (D. R. P. 583 535 Kl. 12 k vom 2/11. 1929, ausg. 5/9. 1933.) MAAS.

**American Magnesium Metals Corporation**, Pittsburgh, übert. von: **Fritz Hansgirtl**, Wien, *Wasserstoffherstellung*. 100 Teile Kohle u. 5—25 Teile  $MgCO_3$  in feiner Verteilung u. Mischung werden mit 2 Mol W.-Dampf je Mol C auf Temp. von 500° bis nicht wesentlich über 750° erhitzt. Aus dem Rk.-Gas wird  $CO_2$  durch Druckbehandlung mit W. entfernt. (A. P. 1 926 587 vom 19/2. 1931, ausg. 12/9. 1933.) MAAS.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, und **Harold Marland Broadhurst**, Liverpool, *Entfernung von Alkalisulfat aus Alzalkalibildungen* durch Behandlung derselben mit  $CO_2$  oder kohlensauren Salzen, um einen Nd. zu erzeugen, der ein Sulfat u. Carbonat enthält u. der anschließend abgetrennt wird. Z. B. werden 100 Teile einer Lsg., die 37,4%  $Na_2O$  u. 0,419%  $Na_2SO_4$  enthält, mit 0,33 Teilen  $Na_2CO_3$  in Pulverform bei 60° versetzt. Nach dem Absitzen wird eine klare Lsg. erhalten, die 37,5%  $Na_2O$  u. 0,139%  $Na_2SO_4$  enthält. In einem anderen Beispiel wird wasserfreies  $Na_2CO_3$  u.  $CaCO_3$  zu gleichen Teilen zugesetzt. (E. P. 396 456 vom 10/2. 1932, ausg. 31/8. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Alfred Mentzel**, Berlin-Schöneberg, *Pottascheherstellung unter Nebengewinnung von Ammoniak oder Ammonsulfat* aus  $K_2SO_4$  gemäß Pat. 570 471, dad. gek., daß das Rk.-Gemisch fein gemahlen u. brikkettiert der Cyanisierung zugeführt wird. (D. R. P. 585 427 Kl. 121 vom 16/7. 1931, ausg. 3/10. 1933. Zus. zu D. R. P. 570 471 [F. P. 721 875]; C. 1932. II. 267.) MAAS.

**Kali Chemie Akt.-Ges.**, Berlin, *Herstellung von Pottasche nach ENGEL-PRECHT* durch Zerlegung des Doppelsalzes  $MgCO_3 \cdot KHCO_3 \cdot 4 H_2O$  mit W. u. Rückführung des hierbei erhaltenen  $MgCO_3 \cdot 3 H_2O$  in den Doppelsalzprozeß, dad. gek., daß 1. man aus dem bei der Zers. mit W. verbleibenden Rückstand das Trihydrat mit  $CO_2$  auslöst u. aus der hierbei erhaltenen  $MgCO_3$ -Lsg. Trihydrat zurückgewinnt, welches wieder in den Doppelsalzprozeß zurückkehrt; 2. die Regenerierung des Trihydrats period. erfolgt; 3. die Regenerierung des Trihydrats laufend aber nur von Teilmengen des im Betrieb anfallenden Zersetzungsrückstandes erfolgt. (D. R. P. 585 421 Kl. 121 vom 30/9. 1931, ausg. 3/10. 1933.) MAAS.

**Kali-Chemie Akt.-Ges.**, Berlin, *Herstellung von Pottasche nach dem Verf. von ENGEL-PRECHT* durch Zerlegung des Doppelsalzes  $KHCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4 H_2O$  mit W. u. Rückführung des  $MgCO_3 \cdot 3 H_2O$  in den Doppelsalzprozeß, dad. gek., daß 1. der Zerlegungsprozeß abgebrochen wird, bevor die Zers. prakt. vollkommen stattgefunden hat, worauf der hierbei erhaltene Rückstand von der Lauge abgetrennt u. von neuem dem Zerlegungsprozeß unterworfen wird; 2. gekennzeichnet durch die Verwendung von  $MgH_2(CO_3)_2$ -Lsg. in der zweiten Stufe des Doppelsalzzersetzungsprozesses; 3. gekennzeichnet durch die teilweise Verwendung von  $MgH_2(CO_3)_2$ -Lsg. in der ersten Stufe des Zersetzungsprozesses; 4. man die Zers. in der zweiten Stufe bei Temp. durchführt, die niedriger sind als die in der ersten Stufe angewandten Temp. (D. R. P. 585 422 Kl. 121 vom 30/9. 1931, ausg. 3/10. 1933.) MAAS.

**Kali-Chemie Akt.-Ges.**, Berlin, *Magnesiumcarbonattrihydratherstellung für die Pottaschefabrikation*, dad. gek., daß man 1. eine  $MgH_2(CO_3)_2$ -Lsg. mit  $Mg(OH)_2$  neutralisiert mit der Maßgabe, daß man nur soviel  $Mg(OH)_2$  anwendet, daß eine völlige Neutralisation der halbgebundenen  $CO_2$  vermieden wird; 2. das durch die teilweise Neutralisation des  $MgH_2(CO_3)_2$  erhaltene  $MgCO_3 \cdot 3 H_2O$  einem Schlämmproz. unterwirft. (D. R. P. 585 424 Kl. 121 vom 30/9. 1931, ausg. 3/10. 1933.) MAAS.

**Kali-Chemie Akt.-Ges.**, Berlin, *Herstellung eines für die Pottaschefabrikation geeigneten Magnesiumcarbonattrihydrats*, darin bestehend, daß man  $MgCO_3 \cdot 3 H_2O$ , wie es bei der Herst. von  $K_2CO_3$  nach bekanntem Verf. erzeugt wird, vor der Verwendung zur Herst. von  $MgCO_3 \cdot KHCO_3 \cdot 4 H_2O$  einem Schlämmproz. unterwirft. (D. R. P. 585 425 Kl. 121 vom 2/10. 1931, ausg. 3/10. 1933.) MAAS.

**Kali-Chemie Akt.-Ges.**, Berlin, *Herstellung von Pottasche nach dem Verf. von ENGEL-PRECHT*, dad. gek., daß man bei der Zers. des  $MgCO_3 \cdot KHCO_3 \cdot 4 H_2O$  mittels W. solche Konz. wählt, daß eine  $KHCO_3$ -Lsg. erhalten wird, die nicht mehr als 75 g  $KHCO_3$ , zweckmäßig weniger als  $K_2CO_3$  gerechnet pro l enthält, aus der in bekannter Weise durch Einengen oder Verdampfen die Pottasche gewonnen werden kann. (D. R. P. 585 426 Kl. 121 vom 5/3. 1932, ausg. 3/10. 1933.) MAAS.

**Imperial Institute**, Mineral industry of the British Empire and foreign countries: Gemstones. London: H. M. S. O. 1933. 2 s. 6 d. net.

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

**James Osborn Lord**, *Kurzbericht über Beobachtungen und Tatsachen an dem Phänomen des Aufkochens*. Zusammenfassung über alle Theorien u. Beobachtungen betreffend das Aufkochen von Grundemail. An 6 Photographien werden die typ. Bilder von aufkochendem Email gezeigt. (J. Amer. ceram. Soc. 16. 442—51. Sept. 1933.) LÖFFLER.

**C. Kuhlmann**, *Die Verwendung von Kohleformsteinen zum Bau elektrischer Schmelz- und Reduktionsöfen*. Nach Hinweis auf die Nachteile, welche den aus entsprechender M. aufgestampften Kohleöfen anhaften (Rißbildg., ungleichmäßiges Gefüge) werden die Herst. u. Verwendung von Formsteinen aus hochgebrannter Kohle für Schmelzöfen der verschiedensten Art u. die Vorteile dieser Bauweise besprochen. (J. Four electr. Ind. electrochim. 42. 289—91. Aug. 1933.) WENTRUP.

**W. A. Kind**, *Über die Möglichkeit der Brennschieferausnutzung in der Fabrikation von Baumaterialien*. Erörterung der Verwertbarkeit der Schiefer als Brennstoff u. Zementrohstoff. Die Asche vermag den Ton im Portlandzementrohgemisch zu ersetzen. Die Asche des Leningrader Brennschiefers stellt ein selbständiges Bindemittel dar. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 2. Nr. 1. 36—48.) SCHÖNF.

**Carborundum Co.**, übert. von: **Harry Clifford Martin**, Niagara Falls, V. St. A., *Herstellung von Schleifscheiben*. Man gibt in eine Form auf den Boden zunächst eine Schicht von feinem Schleifkorn u. Bindemittel u. füllt dann die Form mit einem Gemisch von gröberem Schleifkorn u. Bindemittel auf, so daß man eine Scheibe erhält, die auf der Rückseite feines Korn u. auf der Schleifseite gröberes Korn besitzt. (Can. P. 306 555 vom 18/3. 1929, Auszug veröff. 9/12. 1930.) SARRE.

**Edmund S. Merriam**, Marietta, Ohio, V. St. A., *Schleifmittel*. Das Schleifmittel besteht aus Aluminiumoxydkörnern, die durch ein Bindemittel miteinander vereinigt sind. Das Bindemittel besteht ebenfalls aus Aluminiumoxyd, es wird in der fertigen, geformten Mischung selbst dadurch gebildet, daß gepulvertes metall. Aluminium in sauerstoffhaltiger Atmosphäre gebrannt wird. Das fertige Prod. ist also aus einem einheitlichen Stoff von durchgehend gleicher Härte gebildet. Durch die Menge des zugesetzten metall. Aluminiums kann die Temp. so geregelt werden, daß die Schleifkörner fest miteinander verkittet werden, ohne dabei völlig zum Schmelzen gebracht zu werden. Etwa 7 Gewichtsteile metall. Aluminium erhitzen beim Brennen 100 Gewichtsteile Aluminiumoxyd auf etwa 2000°. (A. P. 1 924 648 vom 18/7. 1932, ausg. 29/8. 1933.) HEINRICHS.

**Joseph Wolf**, Vallorbe, Schweiz, *Masse, die das Schleifen, besonders von Rasierklingen, erleichtert*, bestehend aus einem Gemisch von *Alaun*, *Bienenwachs* u. *Stearin*, z. B. aus 50 (Teilen) Alaun, 30 Bienenwachs u. 20 fl. Stearin. Die M. wird auf die Schleifwerkzeuge aufgebracht. (Schwz. P. 162 582 vom 8/8. 1932, ausg. 1/9. 1933.) SARRE.

**Cyril Wilfred Bonniksen**, Mondsee, Österreich, *Sicherheitsglas*. Die Glasscheiben werden zunächst mit einer *Celluloseesterlsg.* abgedeckt, deren Lösungsm. durch Eintauchen des Glases in *Ricinusöl* zurückgewonnen wird, u. die getrockneten Scheiben alsdann in ein milde wirkendes, hochsd. Lösungs- oder Weichmachungsmittel (*Diäthylphthalat*) getaucht u. unter leichtem Druck verpreßt. (E. P. 387 721 vom 13/8. 1931, ausg. 9/3. 1933.) ENGEROFF.

**Adolf Kämpfer**, Frankreich, und **Adolf Conrad Plötze**, Deutschland, *Schuf-sicheres Verbundglas*, bestehend aus 5—7 durch eine entsprechende Anzahl Zwischenschichten aus plast. M. verbundenen Glasplatten. Sowohl diese als auch die plast. Zwischenschichten besitzen eine Dicke von 1 bis 1,5 mm. Als Verbundmasse eignet sich ein Gemisch aus *Kunstharz* u. *Kautschuk*, das einer Vulkanisation unterworfen wird. (F. P. 737 722 vom 27/5. 1932, ausg. 15/12. 1932. D. Prior. 11/9. 1931.) ENGEROFF.

**Morningside Fireclay Comp. Ltd.**, Newmains, England, und **Robert Curran**, Newmains, Engl., *Herstellung feuerfester Gegenstände*. Das im wesentlichen aus Tonerde u. Kieselsäure bestehende feuerfeste Rohmaterial wird zunächst bei einer Temp. von 1000 bis 1250° gebrannt, dann gemahlen, mit W. gemischt, gegebenenfalls auch in feuchtem Zustand nochmals gemahlen u. ohne Hinzufügung eines Bindemittels geformt, getrocknet u. gebrannt. Die so hergestellten Körper sollen beim Brennen nicht oder nur sehr wenig schwinden, auch bei plötzlichem u. hohem Temp.-Wechsel nicht springen

u. hohe Druckfestigkeit haben. (E. P. 397 977 vom 19/5. 1932, ausg. 28/9. 1933.) HEINRICHS.

**Alexander Mac Kenzie**, Abbotsford, Australien, *Feuerfestes Isoliermaterial*. Das Isoliermaterial wird aus gemahlenem Porzellan u. gemahlenem Kaolin (z. B. zu gleichen Teilen) mit einem Zusatz von *Natronwasserglas* oder einem ähnlichen Bindemittel hergestellt. Das etwa auf eine Korngröße von grobem Sand gemahlene Porzellan wird zweckmäßig zunächst — z. B. durch Waschen in *Bariumsulfat* enthaltendem W. — von Unreinigkeiten befreit, der von Eisen u. anderen Unreinigkeiten möglichst freie Kaolin wird zur Mehlfeinheit gemahlen. Beide Stoffe werden trocken gemischt; dann wird das *Wasserglas* in wss. Lsg. hinzugesetzt. Die fertige, zu einer teigigen M. verührte Mischung wird geformt, dann zunächst an der Luft getrocknet, weiter in einem Ofen bei 800° fertig getrocknet u. schließlich erforderlichenfalls auch noch glasiert. Das Isoliermaterial soll z. B. zum Umkleiden von elektr. Heizwiderständen Verwendung finden. (Aust. P. 10 857/1933 vom 11/1. 1933, ausg. 13/7. 1933.) HEINRICHS.

**Super Cement Comp.**, übert. von: **John H. Lundteigen**, Detroit, Mich., V. St. A., *Mahlen von Zement, Gips, Farbstoffen und dergleichen*. Es wird dem zu mahlenden Material während des Mahlprozesses ein Stoff (z. B. gepulvertes Harz) beigemischt, der eine Flocken- oder Klumpenbildg. verhindert, u. ferner ein Stoff, der eine gleichmäßige Verteilung des Harzes in der Charge herbeiführt; für den letzteren Zweck ist z. B. hydraul. Zement oder Gips geeignet. Für das Mahlen von Zement wird z. B. zunächst 1 Teil Harz mit 5 Teilen Gips oder hydraul. Zement gemischt, u. von dieser Mischung wird dann 1 Teil etwa 200 Teilen Zement in der Mühle beigegeben. (A. P. 1 923 383 vom 26/1. 1929, ausg. 22/8. 1933.) HEINRICHS.

**Soc. D'Etudes Chimiques pour l'Industrie**, übert. von: **Joseph Breslauer**, Genf, Schweiz, *Raffinieren von Rohzement*. Rohzement wird in geschmolzenem Zustande durch Oxydation der in ihm vorhandenen Sulfide, Phosphide oder Carbide des Ca oder anderer Metalle mittels  $MnO_2$  gereinigt. (Can. P. 305 938 vom 6/6. 1929, ausg. 18/11. 1930.) EBEN.

**American Cyanamid Comp.**, New York, V. St. A., übert. von: **Waldemar C. Hansen**, Westfield, N. J., V. St. A., *Gipsbetonmischung*. Das Bindemittel besteht aus 20—50% Portlandzement u. 80—50% gebranntem Gips. Es wird mit der erforderlichen W.-Menge u. einem inerten Füllstoff, wie z. B. Sand oder Asbest, angemacht u. ergibt einen festen, leichten, gegen W. widerstandsfähigen u. schnell abbindenden Beton. (A. P. 1 923 370 vom 12/2. 1931, ausg. 22/8. 1933.) HEINRICHS.

**Fire Proof Wall Co.**, Reno, Nevada, übert. von: **John F. Makowski**, Stockton, California, V. St. A., *Herstellung von Kunstziegeln*. Calciniertes Gips wird mit Sägemehl, Ton u. W. zu einer töpferart. Paste angemacht, darauf in einer geeigneten Vorr. geformt, gehärtet u. getrocknet. (Can. P. 304 018 vom 13/9. 1928, ausg. 16/9. 1930.) EBEN.

**Johns-Manville Corp.**, New York, übert. von: **Harold T. Coss**, Somerville, N. J., V. St. A., *Poriger, schall- u. wärmeisolierender Stein*. Toniges Material, ein Bindemittel, ein feinkörniger brennbarer Stoff u. W. (z. B. 57 Gewichtsteile Ton, 13 Gewichtsteile gebrannter Gips, 32 Gewichtsteile Sägespäne u. 103 Gewichtsteile W.) werden zu breiiger Konsistenz gemischt, die M. wird in Formen gefüllt, dann getrocknet u. schließlich gebrannt, wobei die verbrennenden Sägespäne die isolierend wirkenden Poren hinterlassen. (A. P. 1 925 985 vom 2/10. 1931, ausg. 5/9. 1933.) HEINRICHS.

Wilhelm Petry, *Der Betonstraßenbau*. Neue Ausg. mit Nachtr. Berlin, Leipzig: de Gruyter 1933. (124 S.) kl. 8°. = Sammlung Göschen. 976. Lw. M. 1.62.

[russ.] A. A. Popow, *Die Produktion feuerfester Materialien*. Lehrbuch für das Technikum. Moskau-Leningrad-Swerdlowsk: Metallurgisdat. 1933. (284 S.) 4 Rbl.

## VII. Agrikulturchemie. Düngemittel. Boden.

**O. Engels**, *Ist die Anwendung der künstlichen Düngemittel (Handelsdünger) nachteilig für die Qualität der Produkte und für die Gesundheit von Mensch und Tier?* Es wird gegen die biologisch dynamische Düngungsweise Stellung genommen, insbesondere gegen die Schrift von E. BARTSCH „Die Not der Landwirtschaft“. (Kunstdünger u. Leim 30. 139—43. 171—76. 1933. Speyer.) W. SCHULTZE.

**Gabriel Bertrand** und **L. Silberstein**, *Über die Bedeutung der Sulfate als Düngemittel*. (Vgl. C. 1933. II. 1742.) (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 195. 1349—52. 1932.) W. SCHULTZE.

**H. Niklas, K. Scharrer und W. Schropp**, *Vegetationsversuche mit Magnesiumphosphat auf verschiedenen Bodenarten*. Das nach dem näher beschriebenen Verf. von HACKL (D. R. P. 496 831; C. 1930. II. 336) hergestellte Magnesiumphosphat wurde in dreijährigen Verss. auf 5 verschiedenen Bodenarten mit Superphosphat, Thomasmehl u. Rhenaniaphosphat verglichen. Seine Wrkkg. auf das Wachstum, die Erträge, das Korn- Strohverhältnis, das 1000-Korngewicht u. die Wurzelabldg. sowie die Höhe seiner  $P_2O_5$ -Ausnutzung durch die verschiedenen Pflanzen waren völlig uneinheitlich, so daß eine eindeutige Beurteilung nicht möglich war, ebenso wie ein klarer Zusammenhang zwischen Bodenart, bzw. -rk. u. Magnesiumphosphatwrkg. nicht festgestellt werden konnte. (Landwirtsch. Jb. 78. 209—57. 1933. Weihenstephan, Agrik.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule München)

LUTHER.

**A. Hoek**, *Wird der Boden beim Keimpflanzenversuch nach einmaligem Bepflanzen an wurzellösllicher Phosphorsäure erschöpft?*  $P_2O_5$ -Bestst. nach NEUBAUER, die an gleichen Boden mehrmals wiederholt werden, liefern noch geringe  $P_2O_5$ -Werte. Der bei einmaligem Bepflanzen ermittelte  $P_2O_5$ -Wert ist nur das Anfangsglied in einer geometr. Reihe der Wurzellösllichkeitswerte. Für die Zwecke der prakt. Bodenunters. genügt jedoch das einmalige Bepflanzen, wenn bei der Auswertung der Ergebnisse die bodenkundlichen Verhältnisse genügend berücksichtigt werden. (Superphosphat [Berlin] 58—61. Mai 1933. Weihenstephan.)

W. SCHULTZE.

**C. Krügel, C. Dreyspring und W. Heinz**, *Die Ermittlung des Phosphorsäurebedarfs der Böden nach der Gefäßmethode Mitscherlich, unter vergleichsweiser Verwendung von Hafer, Senf, Buchweizen, Westermoldischem Raygras und Mohrenhirse als Versuchspflanzen*. Vff. stellten zahlreiche Wachstumsverss. mit Gelbhafer, Gelbsenf, Raygras, Buchweizen u. alepp. Mohrenhirse an, um zu prüfen, welche Pflanze am besten den Anforderungen für Mitscherlichverss. genügt. Die Leistungsfähigkeit der Pflanzen wird in bezug auf Standraumweite, Widerstandsfähigkeit gegen Krankheitsbefall, Vegetationszeit,  $P_2O_5$ -Bedarf, Ertragsicherheit u. auf eine möglichst große Wachstumsbreite im sauren u. alkal. Gebiet untersucht. Sehr zuverlässige u. übereinstimmende Ergebnisse, insbesondere bei  $P_2O_5$ -Mangelverss., konnten bei Verwendung der Mohrenhirse erzielt werden. Die Gefäßverss. mit alepp. Mohrenhirse werden fortgesetzt. Sie zeigen, daß die alepp. Mohrenhirse dem Hafer als Vers.-Pflanze überlegen ist, sowohl in bezug auf Treffsicherheit als auch in der produzierten oberird. Pflanzenmasse. Sie besitzt ferner noch den Vorteil, daß sich mit ihr 2 Vegetationen pro Jahr durchführen lassen. Es wird ferner noch der optimale Wachstumsbereich der Mohrenhirse geprüft, der ebenfalls den Anforderungen gerecht wird ( $pH = 5,2—7,2$ ). (Superphosphate 6. 77—86. 97—102. Juni 1933.)

W. SCHULTZE.

**Gewerkschaft Victor, Castrop-Rauxel**, *Herstellung von Ammonsulfatsalpeter*. Bei der Herst. von Ammonsulfatsalpeter durch Einleiten von  $NH_3$  in ein Gemisch von  $HNO_3$  u.  $H_2SO_4$  unter Ausnutzung der Neutralisationswärme zur Verdampfung des mit den Säuren eingeführten W., erfolgt die Neutralisation der Säuren unter einem solchen Druck, daß eine gleichzeitige Verdampfung des W. nicht stattfinden kann. Die Verdampfung des mit den Säuren eingeführten W. wird in einem besonderen Teile des App. durchgeführt, der einem Drucke unterworfen wird, welcher niedriger ist als der im Neutralisationsraume herrschende. Es werden auf diese Weise Zersetzungen vermieden. (E. P. 397 532 vom 28/1. 1932, ausg. 21/9. 1933. D. Prior. 5/2. 1931.)

KARST.

**Heinrich Koppers Akt.-Ges. und Christian Johannes Hansen**, Essen, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniumsulfat-Ammoniumphosphatgemischen aus Lsgg. der Ammonsalze der schwefligen Säure, der Thioschwefelsäure u. der Polythionsäuren in An- oder Abwesenheit von  $NH_4CNS$  durch Umsetzen mit techn.  $H_3PO_4$  bei Temp. oberhalb des F. des S u. unter Druck, dad. techn., daß die zu verarbeitenden Salzlsgg. außerhalb der Zers.-Apparatur mit der techn.  $H_3PO_4$  vermischt werden, worauf der dabei abgeschiedene S zusammen mit den das Zusammenlaufen des S verhindernden Verunreinigungen der  $H_3PO_4$  (Al-, Fe- u. Ca-Salze, sowie  $H_2SiF_6$ ) abgetrennt u. danach die klare Lsg. durch Erhitzen unter Druck zers. u. schließlich aus der Lsg. nach Abtrennung des abgeschiedenen S festes Salz in üblicher Weise gewonnen wird. — Der die Verunreinigungen der  $H_3PO_4$  enthaltende S kann z. B. durch Herauslösen mit  $CS_2$  gewonnen werden. Falls nur Lsgg. von Ammonsalzen der schwefligen Säure vorliegen, werden diese mit S vorbehandelt, um soviel Thiosulfat zu erzeugen, daß bei Zusatz der  $H_3PO_4$  die zur Entfernung der Verunreinigungen derselben erforderliche*

Schwefelabscheidung ermöglicht wird. (D. R. P. 580 915 Kl. 16 vom 23/9. 1930, ausg. 18/7. 1933.) GEISZLER.

**Bayer-Semesan Comp.**, übert. von: **Max Engelmann**, Wilmington, Delaware, *Saatgutbeizmittel* zum Trockenbeizen, bestehend aus einer Mischung von Mercurioxyd, einem sauren Material (freie Säure oder saures Salz) u. einer KW-stoffverb. eines Metalles von höherer Wertigkeit als Hg, wie Tetraäthylblei; an Stelle des letzteren sollen alle entsprechenden Alkyl-, Aryl- u. Aralkylverb. verwendbar sein. (A. P. 1 920 008 vom 25/7. 1929, ausg. 25/7. 1933.) GRÄGER.

**E. I. Du Pont de Nemours & Comp.**, übert. von: **Max Engelmann**, Wilmington, Delaware, *Desinfektionsmittel*. Als *Saatgutbeizmittel* u. als *Pflanzenschutzmittel* verwendbares Pulver enthält als wirksamen Bestandteil eine Hg-Verb. von der allgemeinen Formel R—Hg—J, z. B. Äthyl- oder Phenylmercuriodid. Zweckmäßig sind noch andere Insekticide oder Fungicide sowohl wie indifferente Streckmittel zugesetzt. (A. P. 1 919 936 vom 19/5. 1928, ausg. 25/7. 1933.) GRÄGER.

**Chemische Fabrik Ludwig Meyer**, Mainz (Erfinder: **Fritz Wolff**, Laubenheim b. Mainz), *Verfahren zum Frosträuchern der Weinberge oder anderer Kulturen*, gek. durch die Verwendung von Anthracen oder anthracenhaltigen Rückständen ohne Zusatzstoffe zur Raucherzeugung. Dieses Material verbrennt ohne Räuchervorr. mit sehr starker Rußbildg. u. ohne Rückstände. (D. R. P. 585 095 Kl. 451 vom 19/2. 1929, ausg. 28/9. 1933.) GRÄGER.

John H. Gehrs, *Soils and crops*; rev. ed. New York: Macmillan 1933. (456 S.) 12°. 1.40.

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**B. Garre und A. Walsdorff**, *Die Faserstruktur des kaltgewalzten Eisens*. Kaltgewalztes Eisen hat bei C-Gehh. unter 0,35% in Faserrichtung geringere Zerreißfestigkeit als senkrecht dazu. Über 1,35% C tritt die gleiche Erscheinung auf. In dem Gebiet zwischen 0,35—1,35% ist die Zerreißfestigkeit in der Faser höher. Es wird angenommen, daß die Ferritkristallite u. die in diesen durch das Walzen gebildeten Gleitebenen für dieses Verh. verantwortlich sind. (Z. anorg. allg. Chem. 212. 329—330. 9/6. 1933. Danzig-Langfuhr, Techn. Hochschule.) HJ. v. SCHWARZE.

**A. L. Norbury und E. Morgan**, *Hitzebeständiges Gußeisen Silal und Nicrosilal*. (Vgl. C. 1933. II. 1083.) Silal hat für die meisten Zwecke 5% Si u. 2,5% C, ist grau u. weist feine Graphitstruktur auf. Der Si-Geh. erhöht den Widerstand gegen Zundern, erst über 900° tritt Wachsen ein. Über 5% Si liegende Gehh. machen den Guß spröde u. rissig in der Hitze. Temp. über 850° rufen bei 5% Si starkes Zundern hervor u. erst bei 10% Si wird das Zundern bei 950° langsam. Nicrosilal enthält 2% C, 5% Si, 1% Mn, 2—5% Cr u. 18% Ni. Ni macht die Legierung zäh u. Cr u. Si verleihen gute Hitzebeständigkeit. Bei hohen Temp. ist die Festigkeit größer. Bei Legierungen mit mehr als 5% Si u. weniger als 7% Ni verwandelt sich der Austenit in Martensit. An sich soll der Si-Geh. möglichst hoch sein, jedoch je nach Ni-Geh. nicht mehr als 6—7% betragen, weil sich sonst Silicide bilden. Der Ni-Geh. darf nicht unter 13% gesenkt werden, wenn nicht äußerst harte Legierungen erhalten werden sollen, wobei allerdings auch der Cr-Geh. eine Rolle spielt. Dieser sollte nicht weniger als 1,8% betragen, andererseits so hoch als möglich gewählt werden, da die Hitzebeständigkeit hierdurch erhöht wird. Infolge der Carbiddbildg. sind zu hohe Zusätze jedoch unerwünscht. Für beide Legierungsarten wird außerdem der Einfluß von Mn, P u. S besprochen (vgl. C. 1933. I. 3122). (Amer. Foundrymen's Ass. Preprint Nr. 33—4. 9 Seiten. 1933. Birmingham.) HJ. v. SCHWARZE.

**Hans Kostron**, *Der Einfluß eines linearen Spannungszustandes auf die Kugeldruckhärte*. (Vgl. C. 1933. II. 121.) Probekörper wurden in einer Zerreißmaschine bzw. Presse mit einer konstanten Zug- oder Druckspannung belastet. Nach dem Aufhören etwaigen Fließens wurde die Härte mit einer Kugel geprüft u. der Eindruck im spannungsfreien Zustand gemessen. Die Abweichung der Eindrücke von der Kugelform wurde in entsprechenden Längs- u. Querprofilen dargestellt. Es zeigte sich, daß lineare Zugspannungen den Eindruckvorgang durch Erniedrigung des Eindringwiderstandes u. Störung der Rotationssymmetrie des Fließvorganges stören. Lineare Druckspannungen zeigten keinen nachweisbaren Einfluß auf Härte u. Eindrucksform. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 12. 473—76. 18/8. 1933. Graz.) WENTRUP.

**A. E. White, C. L. Clark und L. Thomassen**, *Apparat zur Bestimmung der Fließeigenschaften bei erhöhten Temperaturen*. (Vgl. C. 1933. I. 4028.) Beschreibung des an der Universität Michigan gebrauchten Apparates, der geeignet ist, die außerordentlich kleinen Längenänderungen zu messen; er mißt Längenänderungen von 2,8 Millionstel Zoll auf einen Zoll Probenlänge. (Trans. A. S. M. E. Fuels Steam Power 52. 347—50. 1930. Michigan, Univ.) ZAPPNER.

**A. Freundlich**, *Wege zur Verhütung der Korrosion in Eisenzeugern*. Im Anschluß an neuere, einander scheinbar widersprechende Unterss. über die Vorteile der Verwendung von verbleitem oder verzinktem Fe weist Vf. darauf hin, daß mit Rücksicht auf die verschiedene Beanspruchung zweckmäßig Pb-Überzüge bei dem in die Sole eintauchenden u. Zn-Überzüge (auf schon verbleitem Fe) bei dem außerhalb der Sole befindlichen Teil der Zelle verwendet werden. (Z. ges. Kälte-Ind. 40. 147—48. Sept. 1933. Düsseldorf.) R. K. MÜLLER.

—, *Die Beständigkeit von Trichloräthylen. Untersuchung seiner metallkorrodierenden Wirkungen*. Die photochem. Zers. von  $C_2HCl_3$  führt entweder zur Bldg. von  $COCl_2$  u. HCl oder zu Diacetylochlorid, das sich weiter in Dichloressigsäure u. HCl zers. Licht von einer Wellenlänge von 4200 Å oder darüber bewirkt prakt. keine Zers. Die therm. Beständigkeit wird vom App.-Material beeinflusst, in Fe-Gefäßen tritt im Gegensatz zu Glas- oder Weichstahlgefäßen keine saure Rk. auf. Von den untersuchten Stabilisatoren zeigen nur Alkylamine, Benzylamin u. Diphenylguanidin keine korrodierende Wrkg. Es wird systemat. das Verh. von  $C_2HCl_3$  (trocken u. feucht, h. u. k.) für sich oder mit Zusatz von 0,1% HCl, 0,3% Bzn. oder 0,07% Alkylamin u. das Verh. von  $CCl_4$  gegenüber 11 Metallen (Weichstahl, Gußeisen, Staybritestahl, Cu, Bronze, Monel, Messing, Zn, Sn, Al, Pb) geprüft, die gefundenen Korrosionswerte werden tabellar. wiedergegeben. Von  $CCl_4$  werden nur Al, Staybritestahl u. Monel nicht angegriffen, während  $C_2HCl_3$  nur Weichstahl, Gußeisen u. Zn schwach angreift. Bei allen Fe-Materialien zeigt sich ein Alkylaminzusatz sehr vorteilhaft. Das so stabilisierte  $C_2HCl_3$  kann unbedenklich zu allen Entfettungszwecken verwendet werden. (Chem. Trade J. chem. Engr. 93. 227—29. 29/9. 1933. Imperial Chemical Industries Ltd., Res. Lab.) R. K. MÜ.

**Chemical Construction Corp., V. St. A.**, übert. von: **Ingenuin Hechenbleikner**, Charlotte, V. St. A., *Abrösten von Erzen* nach dem Schwebleröstverf. Man bläst die fein verteilten Erze mit Luft in einen Reaktionsraum ein u. wärmt die zur Röstung erforderliche Zusatzluft vor. Diese Vorwärmung geschieht entweder in einem besonderen Rekuperator, durch den die abgehenden Röstgase geführt werden, oder in einem den Röstraum umgebenden Mantel. (A. P. 1923 866 vom 26/10. 1929, ausg. 22/8. 1933.) GEISZLER.

**Fried. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges.**, Magdeburg-Buckau (Erfinder: **Otto Creifelds**, Magdeburg), *Verfahren zum Zuteilen von Flotationszusätzen in wss. oder anderer Lsg. unter Verwendung eines Behälters nach Art der MARIOTTESchen Flasche*, dad. gek., daß die Lsg. lediglich durch Regelung des in dem Behälter herrschenden Druckes oder Unterdrucks zugeleitet wird. — Die sonst für die Zuleitung benutzten Leitungen dienen lediglich als Luftleitungen, so daß außer dem Zusatzmittelbehälter lediglich die in die Zusätze eintauchenden u. diese fortleitenden Rohre korrosionsbeständig, z. B. aus Glas hergestellt zu sein brauchen. (D. R. P. 581 643 Kl. 1 c vom 15/7. 1931, ausg. 31/7. 1933.) GEISZLER.

**Phelps Dodge Corp.**, Morenci, Arizona, übert. von: **Frank Ayer, Arthur Crowfoot, Harold Tourtel Héritel und Paul Merrick Sorensen**. Morenci, *Schaumschwimmverfahren*, besonders für sulfid. Kupfererze, die auch oxyd. Verbb., z. B. Carbonate u. Oxyde enthalten. Zur Erhöhung des Ausbringens wird die Erztrübe, die einen pH-Wert zwischen 4,8 u. 6,5 besitzen soll, vor dem Flotieren mit  $H_2S$ , Alkalisulfiden oder anderen schwefelnden Mitteln behandelt. (A. P. 1916 196 vom 6/8. 1930, ausg. 4/7. 1933.) GEISZLER.

**Schoeller-Bleckmann Stahlwerke A.-G.**, Wien, *Verfahren zur Erhöhung der Temperatur der Schlacke und des Metallbades in Hochfrequenz- und sonstigen Induktionsöfen*, insbesondere für die Herst. von Eisen, Stahl u. deren Legierungen, unter Anwendung einer von Heizstrom bewirkten Oberheizung, dad. gek., daß hierzu die über der Schlacke bzw. über dem Metallbad liegenden, bisher unausgenutzten Kraftlinien (Streukraftlinien), gegebenenfalls gemeinsam mit eigens hierzu vorgesehenen Kraftlinien, verwendet werden. Es wird hierzu innerhalb des über der Schlacke bzw. dem Metallbad liegenden Kraftlinienfeldes ein als Oberheizung wirkender entsprechend

großer Körper aus elektr. leitendem Material mit genügend hohem F. angeordnet. — Durch die Oberheizung werden Schlacke u. Bad auf so hohe Temp. gebracht u. gehalten, daß die üblichen Schlacken genügend fl. u. reaktionsfähig sind, um die Entphosphorungs-, Entschwefelungs-, Desoxydations- u. Entoxydationsprozesse mit Erfolg durchführen zu können. (Oe. P. 134 248 vom 24./4. 1930, ausg. 25/7. 1933.) HABBEL.

**Charles Hardy**, Pelham Manor, und **Donald M. Scott**, Buffalo, *Metallbehandlung*. In ein Metallbad wird ein fester Zusatz, der eine geringere D. als das geschmolzene Metall hat, dad. eingebracht, daß der Zusatz mit einer solchen Wucht in das Bad geschossen wird, daß er tief in das Bad einsinkt. — Nach dem Verf. können Elemente zum Frischen oder zum Legieren eingebracht werden, insbesondere in ein Fe-Bad Zusätze wie Ferrolegierung von Si, W, Cr u. Ni, ferner Ca, Mg, Na, Li, Ba, Sr u. K. Das Zusatzmetall kommt in dem Metallbad zur besseren Wrkg.; eine Rk. nur an der Oberfläche findet nicht statt. (A. P. 1 915 824 vom 19/5. 1931, ausg. 27/6. 1933.) HABBEL.

**Wilhelm Mayer**, Wien, *Verfahren zum lunkerfreien Gießen von Eisen und Nicht-eisenmetallen*, besonders von vollen u. hohlen Walzblöcken, wobei die Erstarrung unter Anwendung eines regelbaren Temperaturgefälles u. unter Druck vor sich geht, dad. gek., daß das Maximum der Temp. zwischen Gieß- u. Schmelztemp. u. das Minimum unterhalb der Erstarrungstemp. des Schmelzgutes liegt, das während des ganzen Erstarrungsvorganges unter Druck gesetzt wird. — Das Verf. wird z. B. derart ausgeführt, daß von einer zweiteiligen Kokille, deren eine Wand beweglich angeordnet ist, die eine Wand auf Gießtemp. gehalten, während die andere Wand gekühlt ist. Nach dem Eingießen des Metalles wird die Beheizung der einen Kokillenwand abgestellt u. der in Erstarrung befindliche Block so lange unter Druck gesetzt, bis keine Erstarrung der Schmelze mehr stattfindet. Die Ausldg. eines Lunkers in der Blockmitte wird auf diese Weise verhindert. (Oe. P. 134 249 vom 11/6. 1930, ausg. 25/7. 1933.) GEISZ.

**British Cast Iron Research Association**, übert. von: **Allan Leslie Norbury** und **Edwin Morgan**, Birmingham, *Gußeisen*. (Teilref. nach F. P. 682 435 vgl. C. 1930. II. 1128.) Das graue Gußeisen mit 4—10% Si u. feinen Graphitflocken kann noch bis zu 10% Al enthalten. Das Gußeisen ist hitzebeständig u. bearbeitbar. (Can. P. 303 180 vom 3/10. 1929, ausg. 19/8. 1930.) HABBEL.

**Bethlehem Steel Comp.**, Pennsylvania, übert. von: **Henry C. Bigge**, Bethlehem, *Herstellung von Stählen*, die Cr enthalten. Es wird Zr, insbesondere als Zr-Si-Legierung, zur Schlacke gegeben. Dieser Zusatz zur Schlacke kann mit einem Cr-Zusatz zum Bad abwechseln. Vorzugsweise wird zunächst ein Fe-Bad gebildet, die Schlacke abgezogen, eine hochbas. Schlacke auf dem Bad gebildet, Cr zum Bad u. Zr zur Schlacke gegeben. — Durch das Verf. werden Legierungsverluste vermieden, Verunreinigungen an S, P u. O sind gering, der Stahl ist beruhigt. (A. P. 1 915 400 vom 2/7. 1931, ausg. 27/6. 1933.) HABBEL.

**Granular Iron Comp.**, New York, übert. von: **J. Kent Smith**, Detroit, *Stahlherstellungsverfahren*. Eisenerz wird ohne zu schmelzen reduziert, dann im festen Zustand in einen Elektroofen gebracht u. darin geschmolzen, wobei Sonderelemente für Spezialstähle zugesetzt werden können. — Man erhält einen hochwertigen Elektrostahl. (Can. P. 304 303 vom 2/6. 1927, ausg. 23/9. 1930.) HABBEL.

**Bernhard Vervoort**, Düsseldorf, *Herstellung von Gegenständen aus Eisenchromlegierungen*. Bei 0,6—2,6% C, 0,5—2,5% Si u. 23—40% Cr wird der Cr-Geh. jeweils so hoch gehalten, daß eine im unpolierten Zustand rostfreie Legierung gebildet wird. Zwecks Erhöhung der Feuer- u. Säurebeständigkeit kann die Legierung bis 5% Mo, V oder Cu enthalten. Gegenstände, die nicht nur hohen Temp., sondern auch aggressiven, dünnfl. Schlacken ausgesetzt sind, können noch mit einem Überzug von Cu, Al oder Cu-Al versehen werden. — Die Legierungen lassen sich leicht vergießen u. sind bereits im roh gegossenen Zustand rostsicher. (E. P. 392 564 vom 14/10. 1931, Auszug veröff. 15/6. 1933. D. Prior. 14/10. 1930.) HABBEL.

**United States Steel Corp.**, New York, übert. von: **John Johnston**, Short Hills, *Herstellung einer korrosionssicheren Chromlegierung mit Ti-Zusatz*. Der Ti-Zusatz erfolgt als Fe-Cr-Ti-Vorlegierung mit niedrigem C-Geh. u. einem Ti-Geh., der größer ist, als zur Bindung des gesamten C-Geh. notwendig ist. Der Ti-Geh. soll mindestens das 6—8-fache des C-Geh. betragen. Für die Herst. rostsicherer Cr-Ni-Stähle mit niedrigem C-Geh. wird die Vorlegierung in einem Verhältnis zugesetzt, daß der Ti-Geh. des Stahles etwa 6—8-mal so groß ist wie der C-Geh. des Stahles. — Statt Ti kann Zr, W oder Mo benutzt werden. Das Verf. eignet sich insbesondere zur Herst. von Stählen

mit bis zu 0,1% C, 18% Cr u. 8% Ni. (A. P. 1 916 054 vom 25/6. 1931, ausg. 27/6. 1933.) HABEL.

**General Electric Comp.**, New York, übert. von: **Franz Pawlek**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung magnetisch hochwertiger Bleche aus Elektrolyteisen*. Während der Elektrolyse werden äquivalente Mengen von O u. C in das Elektrolyteisen eingebracht u. das Eisen anschließend im Vakuum geglüht. Zwecks C-Anreicherung bei einem gegebenen O-Geh. werden C-haltige Anoden verwendet oder es werden dem Elektrolyten organ. Verb., wie Oxalsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure oder deren wasserlösliche Salze oder auch positive organ. Koll., wie Gummi arabicum, Gelatine o. dgl. zugesetzt. Zwecks O-Anreicherung bei gegebenem C-Geh. wird der Säuregrad des Elektrolyten derart geregelt, daß eine erhöhte O-Abscheidung im kathod. Nd. erfolgt. Nach Beendigung des Niederschlagsprozesses kann ein zu geringer O-Geh. des Elektrolyteisens durch Glühen in einer oxydierenden Atmosphäre, ein zu geringer C-Geh. durch Glühen in aufkohlender Atmosphäre, z. B. in CO<sub>2</sub>, ausgeglichen werden. — Durch die Vakuumglühung werden die schädlichen Elemente C u. O infolge der Rk.  $\text{FeO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}$  aus dem Eisen entfernt u. dadurch Bleche mit sehr geringen Hystereseverlusten erhalten. (A. P. 1 916 015 vom 28/5. 1932, ausg. 27/6. 1933. D. Prior. 22/6. 1931.) HABEL.

**General Electric Comp.**, New York, übert. von: **John C. Granfield**, Pittsfield, *Herstellung von gestanzten Blechen*. Die Bleche liegen während des Glühens auf einer dicken Grundplatte, die aus einem Si-Stahl, insbesondere mit mindestens 2% Si, besteht; es wird in reduzierender Atmosphäre geglüht. — Die Bleche, z. B. Transformator- u. Dynamobleche, verziehen u. werfen sich beim Glühen nicht. (A. P. 1 915 989 vom 7/7. 1930, ausg. 27/6. 1933.) HABEL.

**Fried. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges.**, Magdeburg-Buckau, *Gewinnung von Zink u. anderen leicht flüchtigen Metallen durch Dest.* Die Beschickung befindet sich in einer oder mehreren Muffeln, die in einem Drehofen untergebracht sind. Beheizt werden sie mit festem Brennstoff, der in dem Raum zwischen Muffelaußenwand u. Drehofeninnenwand auf der letzteren entlang wandert. Die Einführung des Brennstoffs erfolgt zweckmäßig durch mehrere Öffnungen in der Drehofenwand. Der ausgetragene Brennstoffrückstand kann in einem an den Drehofen unmittelbar angeschlossenen Generator vergast u. das Gas auch im Drehofen verbrannt werden. (E. P. 394 082 vom 8/3. 1932, ausg. 13/7. 1933. D. Prior. 25/1. 1932.) GEISLER.

**New Jersey Zinc Co.**, V. St. A., *Raffination von Zink durch Umdest.* Zur Entfernung von Verunreinigungen, die, wie z. B. Cd, leichter flüchtig sind als Zn u. mit diesem keine Gemische von konstantem Kp. bilden, läßt man die Zinkdämpfe in einer Rektifiziersäule aufsteigen, in der sie mit dem herabrieselnden kondensierten Zn in innige Berührung kommen. Das gereinigte Zn wird dem unteren Ende der Säule entnommen, während die flüchtigen Verunreinigungen oben dampfförmig austreten. (F. P. 747 639 vom 16/12. 1932, ausg. 20/6. 1933. A. Prior. 2/7. 1932.) GEISLER.

**Akt.-Ges. für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation zu Stolberg und in Westfalen**, Aachen, *Verfahren zur Herstellung von Schallplatten aus Zink*, dad. gek., daß die zweckmäßigerweise entfetteten Platten der Einw. eines Bades, welches Nickel- u. Ammoniumsulfat enthält, ausgesetzt werden. — Als solche Salze sind z. B. geeignet *Nickelammoniumsulfat* oder *Nickelsulfat* u. *Chlorammonium*. Es erfolgt dabei eine chem. Umwandlung der Oberfläche, u. es bildet sich eine Schicht, die von der Feuchtigkeit u. der Säure in der Luft nicht angegriffen wird; sie platzt auch nicht ab. Die Zinkplatte verliert gleichzeitig ihre unansehnliche graue Farbe u. nimmt je nach der Dauer u. der Zus. des Bades eine glänzendfarbige, z. B. braune oder blauschwarze Oberfläche an. (D. R. P. 584 809 Kl. 42g vom 3/9. 1932, ausg. 25/9. 1933.) HEINR.

**Louis Frederick William Leese**, London, *Aufarbeitung von Blei und gegebenenfalls Edelmetalle enthaltenden pyritischen Erzen*. Die Erze werden angefeuchtet u. in Haufen oder Behältern ohne Zuführung von Wärme belüftet. Es bildet sich freie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Außerdem wird das Pb in PbSO<sub>4</sub> übergeführt, das dem Erz durch Auslaugen mit einer konz. Chloridlg. entzogen wird. Aus der erhaltenen Lauge werden die Edelmetalle mit Pb u. dann das Pb sowie etwa vorhandenes Cu mit Fe oder Zn gefällt. Der entbleite Rückstand wird in bekannter Weise weiter verarbeitet. (E. P. 393 997 vom 17/12. 1931, ausg. 13/7. 1933. F. P. 747 657 vom 16/12. 1932, ausg. 22/6. 1933. E. Prior. 17/12. 1931.) GEISLER.

**American Smelting and Refining Co.**, New York, *Herstellung von Bleilegierungen* mit Gehh. an Erdalkalimetallen u. gegebenenfalls Zn, bei der die Einführung der Erd-

alkalimetalle mit Hilfe von Carbiden in das mit einer Chloridschmelze bedeckte Metall geschieht. Zur Steigerung des Geh. an Erdalkalimetallen im Pb bringt man das in Erbsengröße vorliegende Carbid wiederholt mit der Chloridschmelze u. dem Metall in Berührung. Dies geschieht z. B. durch ein Rührwerk, das in der Schmelze mit solcher Geschwindigkeit umläuft, daß sich ein Wirbel bildet, in den die Carbidkörner eingezogen u. dann wieder an die Oberfläche der Schmelze befördert werden. (F. P. 42 704 vom 29/12. 1932, ausg. 14/9. 1933. D. Prior. 30/12. 1931. Zus. zu F. P. 713 550; C. 1932. I. 579.) GEISZLER.

**Standard Oil Development Co.**, New York, übert. von: **Charles A. Kraus** und **Conrat C. Callis**, V. St. A., *Herstellung von Blei-Natriumlegierungen*. Aus geschmolzenem NaCl wird metall. Na elektrolyt. hergestellt u. im elektrolyt. Bad mit Pb unter Ausschluß von Luft legiert. (Can. P. 287 751 vom 13/6. 1924, ausg. 5/3. 1929.) GEISZLER.

**Western Electric Co., Inc.**, New York, übert. von: **Victor E. Legg**, East Orange, New Jersey, V. St. A., *Raffination von Kupfer*. O<sub>2</sub>-haltiges Cu wird durch reduzierende Behandlung mit Kohle bei ca. 1000° raffiniert. Es wird so ein sehr duktiles Cu gewonnen. Zweckmäßig wird die Hitzebehandlung in einem geschlossenen Gefäß ausgeführt, in welchem C-haltiges Material dest. worden ist. (Can. P. 306 406 vom 7/2. 1929, ausg. 2/12. 1930.) EBEN.

**P-M-G Metal Trust, Ltd.**, übert. von: **Udo de Berker**, **Walter Machin** und **William Bouch O'Brien Goudielock**, London, *Herstellung von Silicium und Eisen enthaltenden Kupferlegierungen*. Si u. Fe werden in Form einer Vorlegierung aus 5 bis 30% Fe, 10—70% Si, mindestens 20% Cu u. gegebenenfalls bis zu 10% P einer die restlichen Legierungsbestandteile enthaltenden Kupferlegierung zugesetzt. Nach Can. P. 304 981 soll eine Vorlegierung verwendet werden, die aus 30—70% Fe, 20 bis 60% Cu, 10—50% Si u. gegebenenfalls 0,1—10% P besteht (vgl. auch E. P. 347 098; C. 1931. II. 2054). (Can. PP. 304 866 vom 5/7. 1929 u. 304 981 vom 6/3. 1930, beide ausg. 21/10. 1930.) GEISZLER.

**Aluminium Ltd.**, Toronto, Ontario, **Aluminium Co. of America**, Pittsburgh, Penn., übert. von: **Robert S. Archer** und **William L. Fink**, Cleveland, Ohio, *Aluminiumlegierung*. Der Werkstoff weist einen Geh. an Be von unter 0,025%, an Si von unter 1,0% u. an Mg von unter 0,5% auf. (Can. P. 302 055 vom 20/12. 1928, ausg. 15/7. 1930.) GEISZLER.

**Lightalloys Ltd.**, London, und **William Henry Grieve**, London, *Aluminium-Siliciumlegierung*. Die von Cu u. Ca freie Legierung weist einen Geh. an Si von 7 bis 15% u. an Mg von bis zu 5% auf. Außerdem können Mn, Cr, Ni, Co, W, Ti, Mn u. V einzeln oder zu mehreren in einer Gesamtmenge von bis zu 1% zugegen sein. Die Werkstoffe werden zweckmäßig in bekannter Weise modifiziert u. wärmebehandelt. Eine geeignete Wärmebehandlung besteht in einem Abschrecken von 500—520° u. einem längeren Anlassen (20—24 Stdn.) bei 140—185°. In gewissen Fällen kommt man auch ohne Abschrecken aus. Die Werkstoffe besitzen besonders hohe Werte für die Streckgrenze u. einen hohen Widerstand gegen Wechselbeanspruchung. (E. P. 394 746 vom 5/2. 1932, ausg. 27/7. 1933.) GEISZLER.

**Willibald Raym**, Deuz, Westf., und **Wilhelm Morgenbrod**, Vorst bei Krefeld, *Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung der Härte der verschiedenen Stellen einer Oberfläche* durch das Aufschleudern harter, kugelförmiger Prüfkörper auf diese Oberfläche, derart, daß sie seitlich abprallen u. ihre Sprungweite auf einer Schreibfläche selbsttätig aufzeichnen, dad. gek., daß die Schleudervorr. über die Prüffläche hinweggeführt wird u. die Prüfkörper in selbsttätig geregelter Zeitfolge abgeschleudert werden, so daß auf der Schreibfläche eine für die untersuchte Profilinie des Prüfstückes charakterist. Härtekurve selbsttätig aufgezeichnet wird. — Wenn es sich z. B. darum handelt, die Umlänge einer Walze zu untersuchen, so braucht man nur die ganze Vorr. in Längsrichtung der Achse über die Walze zu verschieben u. dabei gegebenenfalls die Walze in langsame Umdrehung zu versetzen, um sofort eine Kurve aufgezeichnet zu erhalten, die der Härteverteilung an den verschiedenen Stellen entspricht. (D. R. P. 583 504 Kl. 42k vom 26/1. 1930, ausg. 5/9. 1933.) HEINRICHS.

**Charles Gros**, *Traité complet de soudage aux soudures fortes et aux soudures d'étain, suivi d'exemples d'applications pratiques*. Paris: Desforges, Girardot et Cie. 1933. (115 S.) Br.: 10 fr.

[russ.] A. N. Shironkin, Die thermische Bearbeitung von Stahl. Teil 2. Leningrad-Moskau-Swerdlowsk: Gosmetallurgisdat 1933. (II, 134 S.) 2 Rbl.

[russ.] W. I. Smirnow, Pyrometallurgie des Kupfers. Moskau-Swerdlowsk: Ural. obl. gos. isd. 1933. (348 S.) Rbl. 7.25.

## IX. Organische Industrie.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Theodor Wallis, Dessau-Ziebigk), *Verfahren zur Entwässerung organischer Flüssigkeiten durch Calciumsulfat* gemäß D. R. P. 573539, gek. durch den Zusatz inerter, feinpulveriger u. feinporiger Stoffe, welche ein An- u. Zusammenhaften des Gipses verhindern. Beispielsweise wird unter Verwendung feinst gepulverter Stoffe ein einwandfreies Arbeiten erzielt mit einem Zusatz von 5—10% Kieselgel, 15—20% Kieselgur, 20—30% Talkum, Fullererde, Tonerde oder  $Fe_2O_3$ , sowie von 30—40% Sand, Koks u. Glas. 2 Beispiele erläutern das beanspruchte Verf. (D. R. P. 584705 Kl. 12o vom 14/1. 1932, ausg. 26/9. 1933. Zus. zu D. R. P. 573539; C. 1933. I. 3364.) GANTE.

**Doherty Research Co.**, New York, übert. von: **Sylvan R. Merley**, Dover, New Jersey, V. St. A., *Entwässern von Alkoholen und anderen organischen Flüssigkeiten*. Bei der azeotrop. Entwässerung von Alkoholen u. Estern wird als Trägerfl. ein niedrigsd. wasserunl. KW-stoffpolymerisationsprod., das als Abfallprod. bei der Behandlung von olefinhaltigen Petroleumkohlenwasserstoffen mit konz. Schwefelsäure anfällt, verwendet. Ein solches Prod. bildet mit W. ein konstant sd. Gemisch von hohem W.-Geh. u. ist als Trägerfl. wirksamer als andere bekannte Trägerfl. bei azeotrop. Dest., wie Bzl. Die neue Trägerfl. enthält neben gesätt. KW-stoffen *Diisobutylen*. (A. P. 1873005 vom 23/5. 1928, ausg. 23/8. 1932.) R. HERBST.

**Ralph L. Brown** und **William W. Odell**, Pittsburgh, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von sauerstoffhaltigen Verbindungen*. Gesätt. KW-stoffe werden gerackt u. die dabei erhaltenen ungesätt. KW-stoffe durch Einw. von W.-Dampf in Ggw. von geeigneten Katalysatoren bei Temp. über 100° zu Alkoholen u. Äthern hydratisiert; die nicht umgewandelten KW-stoffe werden im Kreislauf in die Crackkammer zurückgeführt. (A. P. 1873538 vom 21/9. 1927, ausg. 23/8. 1932.) R. HERBST.

**Standard Oil Co.**, Chicago, Illinois, übert. von: **Merrill A. Youtz**, Hammond, Indiana, *Herstellung von Glykolen*. Olefine werden in Alkalilauge unter Drucken von 20—200 at gel. u. diese Lsgg. bei Temp. von 10—25° der Elektrolyse unterworfen, wobei die Olefine zu Glykolen oxydiert werden. Zweckmäßig verwendet man für das Verf. eine Natronlauge von ca. 25%. Äthylen wird so in *Äthylenglykol* übergeführt. (A. P. 1875310 vom 7/2. 1930, ausg. 30/8. 1932.) R. HERBST.

**Karl Wilhelm Rosenmund**, Kiel, *Herstellung von Monoacyläthylendiamin und seinen Derivaten*. Äthylendiamin wird mit einem Ester einer einbas. aliph. Carbonsäure, gegebenenfalls unter Druck, erhitzt u. das Acylderiv. etwa durch Dest. isoliert. Das *Äthylendiamin* kann am N alkylsubstituiert sein. Z. B. wird 1 Mol. *Äthylacetat* mit 1,2 Mol. Äthylendiaminhydrat einige Stunden unter Druck auf 100° erhitzt u. durch Dest., zuletzt im Hochvakuum, aufgearbeitet. Das *Monoacetyläthylendiamin* (in W. l. Öl von bas. Rk.) hat den Kp.<sub>2</sub> 135—140°. Entsprechend entsteht *Monobutyläthylendiamin*, Kp.<sub>1,6</sub> 146—148°, *Monoisobutyläthylendiamin*, Kp.<sub>1,8-2,2</sub> 140 bis 150°, *Monoisovaleryläthylendiamin*, Kp.<sub>1,8-2,2</sub> 136—142°, *Diäthylmonoacetyläthylendiamin*, Kp.<sub>1,8-2,2</sub> 152—168°, *Monocrotonyläthylendiamin*, Kp.<sub>20</sub> 160—170°, *Monoisopropionyläthylendiamin*, Kp.<sub>2</sub> 138—143°, *Cyclohexylmonoacetyläthylendiamin*, Kp.<sub>2,2</sub> 168° (Chlorhydrat: F. 186°). (A. P. 1926015 vom 19/6. 1931, ausg. 5/9. 1933. D. Prior. 31/10. 1929.) DONAT.

**Karl Wilhelm Rosenmund**, Kiel, *Herstellung von N,N'-Diacetyläthylendiaminen und ihren Derivaten*. *Monoacetyläthylendiamine* (vgl. A. P. 1926015; vorst. Ref.), die am N alkyliert sein können, werden zur Einführung einer anderen Acylgruppe in die 2. Aminogruppe bei Zimmertemp. bis zu 180° mit einbas. Carbonsäuren, ihren Halogeniden, Anhydriden oder Estern umgesetzt. Z. B. werden 10 g *Monoacetyläthylendiamin* in 20 l W. mit etwas mehr als berechnet *Bromdiäthylacetyläthylendiamin* in der Kälte umgesetzt. Das *Acetyl*bromdiäthylacetyläthylendiamin hat — aus Ligroin — den F. 72°. Entsprechend entsteht *Propionyl*bromisovaleryläthylendiamin, F. 193°, *Propionyl*bromdiäthylacetyläthylendiamin, F. 57—59°, *Acetylsalicyl*äthylendiamin, F. 140—141°, *Acetylbenzoyl*äthylendiamin, F. 175°, *Bromdiäthylacetyl*cyclohexylacetyläthylendiamin, F. 104°, *Acetylcinnamoyl*äthylendiamin, F. 183° (weiße Nadeln aus Äthylacetat). (A. P. 1926014 vom 19/6. 1931, ausg. 5/9. 1933. D. Prior. 31/10. 1929.) DONAT.

**Standard Oil Development Co., V. St. A., Erzeugung von Acetaldehyd aus Acetylen.** Im elektr. Lichtbogen aus Kokereigasen, Naturgasen oder Crackgasen erzeugtes Acetylen wird durch Waschen mit geeigneten Lösungsm., wie Gasöl, von Verunreinigungen, wie Diacetylen, befreit u. das gereinigte Acetylen anschließend nach Zumischung von W.-Dampf zwecks Hydratisierung zu *Acetaldehyd* über geeignete Katalysatoren geführt. Die Arbeitsweise wird mit Hilfe von Zeichnungen der Anlage näher erläutert. (F. P. 744 772 vom 29/10. 1932, ausg. 26/4. 1933. A. Prior. 25/11. 1931.) R. HERBST.

**Van Schaack Bros. Chemical Works, Inc., Chicago, ubert. von: Robert H. Van Schaack jr., Evanston, Illinois, Ketoalkohole.** Aceton wird in Ggw. alkal. Kondensationsmittel mit höheren Ketonen zur Rk. gebracht. Z. B. wird 1 Mol. Aceton mit 1 oder 2 Moll. Methyläthylketon u. einer kleinen Menge eines Gemisches aus 1 Teil NaOH u. 2 Teilen CaCO<sub>3</sub>, die auf 1000 Teile Ketonmischung zweckmäßig 5 Teile beträgt, unterhalb 25° ca. 22 Stdn. verrührt. Es bilden sich dabei *4-Oxy-4-methylhexanon-(2)* u. *5-Oxy-5-methylhexanon-(3)*. (A. P. 1 926 567 vom 17/12. 1929, ausg. 12/9. 1933.) R. HERBST.

**Henry Dreyfus, England, Verfahren zur Herstellung aliphatischer Säureanhydride.** Der therm. Zers., z. B. bei 350—900° u. besonders bei 500—700°, werden *aliphat. Carbonsäuren* u. besonders *Essigsäure* in Mischung mit begrenzten Mengen, z. B. 5—25% u. besonders 8—15% vom Gewicht der Saure, an W.-Dampf unterworfen. Die Säure kann vor der Zers., z. B. durch Wärmeaustausch, auf etwa 250—350° erhitzt werden. Die Aufarbeitung der Rk.-Prodd. geschieht in üblicher Weise. (F. P. 751 823 vom 4/3. 1933, ausg. 11/9. 1933. E. Prior. 1/4. 1932.) DONAT.

**Henry Dreyfus, England, Verfahren zur Herstellung aliphatischer Säureanhydride.** Bei der therm. Zers. *aliphat. Carbonsäuren*, insbesondere *Essigsäure* bei Temp. von 350—800°, vorteilhaft von 550—700°, werden Katalysatoren, wie *Alkali- oder Erdalkaliwolframate* oder *-phosphate* verwendet, deren Wrkg. durch Zusätze von etwa 2—40% u. besonders von 5—25% an *Erdalkalioxyden* oder *Oxyden* des Al, Ti oder V gesteigert ist. Erwähnt sind: Na-Metaphosphat geschm. + 5% Kalk oder 7% SrO oder 4% Ti-Dioxyd, sowie festes Ca-Wolframat + 10% Kalk oder 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder 13% V-Pentoxyd. (F. P. 752 270 vom 11/3. 1933, ausg. 20/9. 1933. E. Prior. 1/4. 1932.) DONAT.

**Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, Verfahren zur Herstellung von Estern und neuen industriellen Produkten daraus.** Bei der katalyt. Umesterung von *Glyceriden* mit *aliphat. Alkoholen* wird ein geringer Überschuß der letzteren über die theoret. notwendige Menge verwendet, so daß sich das gebildete *Glycerin* als Schicht abscheidet. Stoffe, wie KW-Stoffe oder Ä. können die Abscheidung beschleunigen oder die Lsg. zwischen Glycerid, Alkohol u. Katalysator begünstigen. Es kann beim Kp. der Mischung gearbeitet u. dann absetzen gelassen werden. Z. B. werden *Ricinöl, Leinöl* oder *Olivenöl* mit *Methanol, A. oder Butanol* umgestert. Der Alkoholüberschuß kann ausgewaschen oder abdest. werden. Aus Olivenöl u. Butanol wird z. B. *Butylstearat* vom F. 32—34° erhalten. (F. P. 752 150 vom 8/3. 1933, ausg. 16/9. 1933. D. Prior. 22/4. 1932.) DONAT.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Vinylestern höherer Fettsäuren** durch Einw. von *Acetylen* auf gesätt. oder ungesätt. Carbonsäuren mit mindestens 5 C-Atomen in Ggw. von *Zn- oder Cd-Salzen* organ. Carbonsäuren in fl. Phase, insbesondere bei 10—25 at Druck bei 120—300°, wobei inerte Gase u. Lösungsm. zugesetzt werden können. — In eine Lsg. von ZnO in Valeriansäure preßt man bei 180° unter 20—25 at ein Gemisch von *Acetylen* u. N<sub>2</sub> ein; durch fraktionierte Dest. wird der *Valeriansäurevinylester* (Kp. 134°) gewonnen. Ähnlich werden erhalten: *Capronsäurevinylester*, Kp. 165—167°; *Caprylsäureester*, Kp.<sub>12</sub> 94°; *Laurinsäureester*, Kp.<sub>4</sub> 123°; *Myristinsäureester*, Kp.<sub>3</sub> 150°; *Palmitinsäureester*, Kp.<sub>2</sub> 165°; *Stearinsäureester*, Kp.<sub>2</sub> 167°; *Oleinsäureester*, Kp.<sub>2</sub> 173°; *Benzoesäureester*, Kp.<sub>3</sub> 72—74°; *Acetylsalicylsäureester*, Kp.<sub>3</sub> 145—150°; *Abietinsäureester*, Kp.<sub>3</sub> 200—225°. — Die Ester können mit Katalysatoren, auch zusammen mit Styrol, Vinylhalogeniden, Acrylsäureestern oder Diolen, polymerisiert werden. Die Polymerisate der Vinylder der Säuren mit 5—12 C-Atomen sind elast., kautschukähnliche Massen; die der Säuren mit mehr als 12 C-Atomen feste, pulverisierbare, wachsähnliche Stoffe; die der ungesätt. Säuren mit mehr als 12 C-Atomen hochviscose Fll. (E. P. 895 478 vom 23/4. u. 20/7. 1932, ausg. 10/8. 1933.) KINDERMANN.

**Edward J. Powers, Silver Creek, N. Y., V. St. A., Verfahren zur Herstellung acylierter Ester von Oxyssäuren.** *Aliphat. Oxyssäuren* oder ihre *Glyceride*, wie *Milchsäure*,

Weinsäure, Ricinolsäure, Ricinusöl werden mit Alkyl- oder Aralkylestern von aliph., arom. oder Ketocarbonsäuren, wie Äthyl-, Butylacetat oder Acetessigester, z. B. durch Erhitzen unter Rückfluß in Ggw. von Veresterungskatalysatoren, wie HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usw. umgesetzt, wobei die Acylgruppe des Esters die OH-Gruppe der Oxyssäure acyliert u. der Alkoholrest des Esters die Oxyssäure verestert oder ihr Glycerid umestert. Nach einigen — etwa 3—5 — Stdn. sind etwa 60—75% der Ausgangsstoffe umgesetzt. Auf diese Weise werden z. B. Acetyläthylactat (aus Milchsäure u. Essigester) u. der Äthylester der Acetacetylricinolsäure (aus Ricinusöl u. Acetessigester) erhalten. (A. P. 1 927 295 vom 24/7. 1929, ausg. 19/9. 1933.) DONAT.

Edward J. Powers, Buffalo, N. Y., V. St. A., Ester der Oxyfettsäuren des Ricinusöls. Vgl. A. P. 1927295 (vorst. Ref.). Nachzutragen ist, daß reine oder unreine Ricinolsäuren oder Ricinusöl mit Butyl-, Isobutyl-, Benzylacetat, Propylformiat, Butylbutyrat, Äthylpropionat, Äthylbenzoat usw. zu Plastifizierungsmitteln für Nitrocelluloselacke, Filme, Kunstleder umgesetzt werden können. (A. P. 1 927 296 vom 18/6. 1930, ausg. 19/9. 1933.) DONAT.

Goodyear Tire & Rubber Co., V. St. A., Verfahren zur Hydrierung von primären aromatischen Aminen durch Behandlung dieser in flüssiger Phase mit H<sub>2</sub> unter höheren Drucken, bei einer Temp. ungefähr zwischen 175—250° in Ggw. eines auf einem Träger niedergeschlagenen reduzierten Ni-Katalysators. Gemäß den weiteren Ansprüchen soll der mit einer l. Ni-Verb. getränkte Träger mit einem bas. Carbonat behandelt u. der NiCO<sub>3</sub>-Nd. reduziert werden. Als poröse Trägersubstanz dient insbesondere Kieselgur. Z. B. wird Anilin unter Druck von 150—240 at in Ggw. eines auf Kieselgur niedergeschlagenen Ni-Katalysators in einem Drehautoklaven bei 175° 5—8 Stdn. hydriert. Es werden bei der fraktionierten Dest. der Rk.-Mischung erhalten: 45% Cyclohexylamin, 5—10% Dicyclohexylamin u. 25% unverändertes Anilin. Die Ausbeute an Cyclohexylamin beträgt ungefähr 80%. In weiteren Beispielen wird die Hydrierung von β-Naphthylamin, Benzidin, event. in Ggw. von Methylcyclohexan als Lösungsm., durchgeführt. (F. P. 750903 vom 16/2. 1933, ausg. 22/8. 1933. A. Prior. 27/6. 1932.) GANTE.

Martin Bategay, Frankreich, Herstellung von Aminosulfonamiden. (Hierzu vgl. C. 1932. II. 1604.) Nachzutragen ist, daß das Phthalimid-Na durch Eintragen von verteilttem Na in eine Lsg. von Phthalimid in Dimethylanilin hergestellt wird; man heizt auf 160°, läßt nach Beendigung der H-Entw. erkalten, filtriert rasch u. wäscht mit Bzl. (F. P. 42 365 vom 27/2. 1932, ausg. 11/7. 1933. Zus. zu F. P. 735 765; C. 1933. I. 1017.) ALTPETER.

Howards & Sons Ltd., John William Blagden und George Charles Harry Clark, Ilford, Verfahren zur Herstellung von Cyclohexylcyclohexanol u. dessen Homologen, dad. gek., daß man Cyclohexylidencyclohexanon oder Homologe davon in Ggw. eines Hydrierungskatalysators, der zur Gruppe der nichtedlen Metalle gehört, der katalyt. Hydrierung unterwirft. In weiteren Ansprüchen ist die Hydrierung unter bis zu 10 at steigenden Drucken u. bei bis etwa 150° steigenden Temp. vorgesehen. Dem Katalysator soll gegebenenfalls ein Förderer zugegeben werden. — Z. B. wird gereinigtes Cyclohexylidencyclohexanon bei 150° u. unter 10 at H<sub>2</sub>-Druck in Ggw. eines Ni-Katalysators, der MgO als Förderer enthält, hydriert. Wenn die H<sub>2</sub>-Aufnahme aufhört, wird der Katalysator durch Filtration abgetrennt u. die Fl. durch Dest. gereinigt. In fast quantitativer Ausbeute wird Cyclohexylcyclohexanol vom Kp. 264° erhalten. — Im Beispiel 2 wird das gereinigte Kondensationsprod. aus handelsüblichem Methylcyclohexanon (eine Mischung aus isomeren Methylcyclohexylidenmethylcyclohexanon von Kp. 270—300°) angewandt. Erhalten wird eine Mischung von isomeren Methylcyclohexylmethylcyclohexanol (Kp. 265—280°). In einem weiteren Beispiel werden 100 Teile Handels-Cyclohexanon von 90%ig. Reinheit mehrere Stunden mit 5 Teilen HCl vom spezif. Gewicht 1,16 auf 100° erhitzt. Das nach dem Aufarbeiten erhaltene Prod. wird in Ggw. eines Ni-Katalysators unter Druck hydriert. Gewonnen werden 40 Teile eines Prod. vom Kp. 260—270°. — Als Katalysatoren werden außer Ni- noch Fe- u. Cu-Katalysatoren oder Mischungen dieser u. als Förderer, die auch auf Trägern aufgetragen sein können, außer MgOCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, genannt. (E. P. 397 883 vom 1/2. 1932, ausg. 28/9. 1933.) GANTE.

Howards & Sons Ltd., Ilford, John Read, St. Andrews, und William John Grubb, Anstruther Wester, Verfahren zur Herstellung von optisch aktiven Mentholen, darin bestehend, daß man ein Gemisch von d-Menthol u. l-Menthol in ihre Ester einer opt.-akt. Menthoxyessigsäure umwandelt, einen der Ester durch fraktioniertes Kristallisieren des Gemisches der Ester abscheidet u. den abgeschiedenen Ester unter solchen

Bedingungen hydrolysiert, unter welchen die während der Hydrolyse freigemachte Menthoxyessigsäure nicht zerlegt wird. Gemäß Anspruch 2 sollen die in den Mutterlaugen der vorausgehenden fraktionierten Krystallisation enthaltenen Ester zerlegt u. die freigemachten Menthole in Ester einer opt.-akt. Menthoxyessigsäure übergeführt werden, deren opt. Drehrichtung derjenigen der opt.-akt. Menthoxyessigsäure entgegengesetzt ist, deren Ester in der Anfangsstufe des Verf. gebildet wurde, einer der Ester soll durch fraktioniertes Krystallisieren des so erhaltenen Gemisches der Ester abgeschieden u. der abgeschiedene Ester unter solchen Bedingungen hydrolysiert werden, unter welchen die während der Hydrolyse freigemachte Menthoxyessigsäure nicht zerlegt wird. In weiteren Ansprüchen sind verschiedene Ausführungsformen angegeben. — Z. B. werden 164 g *Mentholracemal* in Pyridin gel., mit 1-Menthoxyacetylchlorid behandelt, es ergeben sich 312,7 g *Mentholracematester* der 1-Menthoxyessigsäure. 297 g dieses Esters werden achtmal aus CH<sub>2</sub>OH umkrystallisiert u. ergeben 67 g des reinen d-Menthylesters der 1-Menthoxyessigsäure ( $[\alpha]_D = -6,3^\circ$ ), entsprechend einer Ausbeute von 45% der Theorie. Bei der Hydrolyse dieses Esters mittels verd. alkoh. KOH (ungefähr 1%ig) wird in einer Ausbeute von 83,5% der Theorie d-Menthol erhalten (F. 42—43°, Kp.<sub>12,5</sub> 99°; opt. Drehung:  $[\alpha]_D = +49,95^\circ$ ). Bei der Aufarbeitung der alkoh. Mutterlaugen werden die in diesen enthaltenen Ester verseift, das freigemachte Menthol wird wiedergewonnen. 29 g des so gewonnenen Menthols werden durch Behandlung mit der theoret. Menge d-Menthoxyacetylchlorid verestert. Nach Abscheiden des Esters u. Umkrystallisieren aus CH<sub>2</sub>OH wird der reine 1-Menthylester der d-Menthoxyessigsäure ( $[\alpha]_D = +7,1^\circ$ ) erhalten. Durch Verseifen des Esters wird reines 1-Menthol erhalten (F. 42—43°, Kp.<sub>10</sub> 93° u. opt. Drehung:  $[\alpha]_D = -49^\circ$ ). (E. P. 397 212 vom 4/3. 1932, ausg. 14/9. 1933.)

GANTE.

**Léon Darrasse, Étienne Darrasse, Lucien Dupont, Frankreich, und Egon Elöd, Deutschland, Verfahren zur Darstellung von Bornyloxalaten durch direkte Einwirkung von wasserfreier Oxalsäure auf Terpeninöl**, darin bestehend, daß man die Rk. unter anhaltender, z. B. durch Röhren bewirkter Bewegung des Rk.-Gemisches bei Temp. von etwa 110—125° ausführt u. dabei für eine Entfernung des Reaktionswassers aus den entstehenden Dämpfen, z. B. durch Einschaltung einer wasserbindenden Vorlage in den Weg des zirkulierenden Gas- bzw. Dampfstromes Sorge trägt. Wird in völliger oder weitgehender Abwesenheit von Sauerstoff gearbeitet, so kann auf die Entfernung des Reaktionswassers ganz oder zum Teil verzichtet werden. Die gleichzeitige Bewegung des Reaktionsgemisches u. die Entfernung bzw. Fernhaltung von Sauerstoff kann dadurch bewirkt werden, daß ein Strom von sauerstoffreien oder sauerstoffarmen wasserfreien Gasen oder Dämpfen durch das Reaktionsgemisch geleitet wird, wobei gegebenenfalls die Wirbelwrkg. des Gasstromes durch mechan. Mittel unterstützt oder der Gasstrom durch eine Rührvorr. o. dgl. eingeführt u. verteilt wird. Weitere Ansprüche sehen den Zusatz sauerstoffaufnehmender Mittel, z. B. Hydrochinon resp. das Arbeiten unter vermindertem Druck vor. Z. B. werden 1 kg *Pinen* u. 330 g wasserfreie, gut pulverisierte *Oxalsäure* in einer Rührapparatur unter Einleiten eines starken Gasstromes von sauerstoffreicher CO<sub>2</sub> 8 Stdn. lang bei 115° aufeinander einwirken gelassen. Der Anteil des erhaltenen Gemisches von Bornyloxalaten, unverändertem Ausgangsmaterial u. flüchtigen durch Isomerisation entstandenen Terpenprodd. an Bornyloxalaten beträgt 60%, bezogen auf das verwandte Terpeninöl. Nach dem Aufarbeiten des Gemisches u. Verseifung der Bornylester erhält man ein Gemisch von Borneol u. Isoborneol. Es werden, wie gesagt, 60% des Ausgangspinsens in dieses Gemisch verwandelt, der Rest von etwa 40% kann für beliebige Zwecke der Verwendung von Terpeninöl dienen. 4 weitere Beispiele erläutern außerdem noch das Verf. (F. P. 751 275 vom 23/2. 1933, ausg. 30/8. 1933. D. Prior. 29/2. 1932.)

GANTE.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, Herstellung von Sulfonsäuren der Terpenreihe** durch Behandlung von *Terpineol* mit einem *sulfonierend wirkenden Mittel* bei niedriger Temp. Z. B. 50 Teile *Terpineol* werden in einem Rührkessel auf —10 bis 0° abgekühlt, dann läßt man sehr vorsichtig unter fortwährendem Röhren 150 Teile *Chlorsulfonsäure* so einlaufen, daß die Temp. nicht über +10° steigt. Die M. wird dann 3 Stdn. bei +10° gerührt, danach läßt man die Temp. auf 20—30° steigen u. hält diese 20—30 Stdn. ein, bis eine Probe der Reaktionsmischung keine milchige Lsg. mehr in W. gibt. Nachdem das Sulfonierungsgemisch auf Eis gegeben ist, wird unter Abkühlen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder NaOH neutralisiert, die schwach alkal. Lsg. wird kurze Zeit auf 80—90° erhitzt, dabei scheidet sich eine geringe Menge einer unl. Substanz ab, die durch Filtration oder Extraktion durch Äthylacetat abgetrennt

wird. Beim Eindunsten der wss. Lsg. bleibt das Sulfonierungsprod. des Terpeneols in Form eines Salzes, das in W. ll. ist, zurück. Die Lsgg. haben Netz- u. Reinigungswrkg. In einem weiteren Beispiel wird Terpeneol mit rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulfoniert. Die Prodd. sollen insbesondere in der Textilindustrie Anwendung finden. (E. P. 398 086 vom 20/1. 1933, ausg. 28/9. 1933. Schwz. Prior. 21/1. 1932. F. P. 749 013 vom 13/1. 1933, ausg. 17/7. 1933. Schwz. Prior. 21/1. 1932.)

GANTE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Heinrich Hopff, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureamiden*, dad. gek., daß man auf ein- oder zweikernige aromat. KW-stoffe bei Ggw. von Kondensationsmitteln, wie sie für FRIEDEL-CRAFTSSche Rkk. in Frage kommen, Salze der Cyansäure u. Halogenwasserstoff zur Einw. bringt. — Z. B. leitet man in eine Mischung aus 500 Teilen Bzl., 130 Teilen AlCl<sub>3</sub> u. 81 Teilen K-Cyanat HCl-Gas, bis kein Cyanat mehr nachweisbar ist. Nach dem Ausgießen auf Eis u. üblicher Aufarbeitung wird Benzamid vom F. 126—127° in guter Ausbeute erhalten. Entsprechend wird aus Toluol u. Na-Cyanat p-Toluylsäureamid vom F. 158° u. aus Naphthalin in CS<sub>2</sub> u. K-Cyanat α-Naphthoesäureamid vom F. 202° erhalten. (D. R. P. 584 142 Kl. 120 vom 3/7. 1932, ausg. 15/9. 1933.)

DONAT.

**Selden Co.**, Pittsburgh, übert. von: **Alphons O. Jaeger**, Mount Lebanon, **Lloyd C. Daniels** und **Herbert J. West**, Crafton, *Herstellung von Dicarbonsäureimiden* durch Einw. von NH<sub>3</sub>- oder Aminsalzen auf die Alkalisalze der Dicarbonsäuren. — Man löst z. B. das Oxydationsprod. des Acenaphthens in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. erhitzt die Lsg. mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> o. dgl. 16 Stdn. auf 70—95°, wobei das Naphthalimid mit quantitativer Ausbeute entsteht. Durch Einw. von NaOCl läßt sich das Prod. von färbenden Beimengungen befreien. Es schm. bei über 300°, zumeist bei 301°. — Aus Anthracen-1,9-dicarbonsäure erhält man das Imid in gleicher Weise. Statt NH<sub>3</sub> kann man Methyl-, Äthyl-, Cyclohexylamin- oder Anilinhydrochlorid verwenden. (A. P. 1 919 889 vom 31/12. 1929, ausg. 25/7. 1933.)

ALTPETER.

**Federal Phosphorus Co.**, Anniston, *Herstellung von hochsiedenden komplexen Diarylverbindungen*. Zu Schwz. P. 140707; C. 1931. I. 160 ist nachzutragen, daß an Stelle des zur Zers. verwendeten Bades von geschm. Pb geschm. CaCl<sub>2</sub> bzw. Mischungen von CaCl<sub>2</sub> u. Na-Salzen benutzt werden können. (N. P. 48 513 vom 10/9. 1929, ausg. 13/10. 1930. Zus. zu N. P. 48 224; C. 1932. II. 4423.)

DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Pyridinverbindungen*. (Hierzu vgl. F. P. 727 528; C. 1932. II. 3307.) Nachzutragen ist folgendes: Die Rk. läßt sich durch Zugabe von die Oxydation fördernden Mitteln, wie Vanadinperoxyd oder Selenoxyd erleichtern. (E. P. 394 416 vom 1/2. 1932, ausg. 20/7. 1933.)

ALTPETER.

## X. Färberei. Farben. Druckerei.

—, *Erhöhte Lichtechtheit bei feurigen und satten basischen Färbungen*. Eine satte u. feurige Färbung läßt sich auf dem mit Tannin u. Sb-Salz vorgebeizten u. mit Diamantgrün BX gefärbten Gut durch Nachbehandeln mit Auxanin B erzielen. Die Färbung ist lebhafter als die mit Indanthrenbrillantgrün B erhaltene. (Dtsch. Färber-Ztg. 69. 452. 8/10. 1933.)

SÜVERN.

**L. A. Jordan**, *Plastische Massen und die Farbenindustrie*. (Decorator 32. 49 bis 53. Juli 1933. — C. 1933. II. 2060.)

SCHEIFELE.

**Felix Fritz**, *Über das Verhalten von oxydiertem chinesischem Holzöl*. Verwendung von luftgeblasenem Holzöl für Linoleumdruckfarben u. Lacke. Das Holzöl wird 16 Stdn. bei 110° in der Oxydationstrommel behandelt. (Farbe u. Lack 1933. 400. 23. Aug.)

SCHEIFELE.

—, *Bunte Druckfarben für Zeitungsdruck*. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 3. 255. Sept. 1933.)

SCHEIFELE.

**Imperial Chemical Ind. Ltd.**, England, *Verfahren zur Erhöhung der Wasser-, Wasch- und Schweißechtheit von Färbungen mit sauren Farbstoffen auf Baumwolle, Kunstseide aus regenerierter Cellulose und Wolle*, dad. gek., daß man die Faserstoffe vor oder nach dem Färben mit verd. Lsgg. von Salzen von Ammoniakderiv., deren N-Atom mit einer aliphat. Kette von mindestens 12 C-Atomen verbunden ist, insbesondere quaternärer Ammoniumbasen dieser Art, behandelt. Genannt sind: Octodecylpyridiniumbromid, Cetyl- oder Hexadecylpyridiniumbromid, Benzylcetyl-diäthyl-

*ammoniumchlorid*, die Salze des *Diäthylcaprylamins* u. des *Diäthylaminoäthylöleylamids*. *Cetyltriäthylammoniumchlorid*, *Heptadecylamin-* u. *Hexadecylaminchlorhydrat*. (F. P. 748 510 vom 5/1. 1933, ausg. 5/7. 1933.) SCHMALZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Verfahren zum Reservieren von tierischen Fasern*, dad. gek., daß man beim Färben von Mischgeweben aus Wolle u. Baumwolle mit Baumwollfarbstoffen, beim Walken gefärbter Wolle in Ggw. von weißer Wolle in sauren oder neutralen Bädern, beim Färben von dicht geschlagenen Stoffen *Kondensationsprodd.* aus aromat. Oxyverb. u. *Benzoin*, die Sulfonsäuregruppen enthalten, zusetzt. Beim Färben von Mischgeweben mit Baumwollfarbstoffen wird die Wolle reserviert. Beim Färben mit mehreren schlecht egalierenden Farbstoffen aus saurem Bade erzielt man gute Egalisierung. Beim Walken der gefärbten Wolle wird das Ausbluten auf mitgewalkte weiße Wolle verhindert. Dichtes Wollmaterial wird gut durchgefärbt. (F. P. 749 012 vom 13/1. 1933, ausg. 17/7. 1933. Schwz. Prior. 16/1. 1932.) SCHMALZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Johann Huismann** und **Hugo Schweitzer**, Wiesdorf a. Rh.), *Verfahren zum Reservieren von Wolle oder Seide in Mischgeweben* gegen die Aufnahme substantiver Farbstoffe, dad. gek., daß man die Ware in dem zum Färben der Baumwolle des Mischgewebes bereiteten Farbbade mit solchen in W. l. Sulfonsäure- oder Carbonsäureamiden bzw. ihren Derivv. oder Substitutionsprodd. behandelt, in denen die H-Atome der Amidgruppen ganz oder teilweise durch Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen ersetzt sind. (D. R. P. 544 976 Kl. 8 m vom 31/3. 1929, ausg. 24/2. 1932. Holl. P. 28 107 vom 29/3. 1930, ausg. 15/10. 1932. D. Prior. 30/3. 1929. F. P. 692 888 vom 28/3. 1930, ausg. 12/11. 1930. D. Prior. 30/3. 1929. E. P. 333 554 vom 6/5. 1929, ausg. 11/9. 1930. Oe. P. 122 473 vom 29/3. 1930, ausg. 25/4. 1931. D. Prior. 30/3. 1929.) SCHMALZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Johann Huismann**, Leverkusen-Wiesdorf), *Verfahren zum Reservieren von Wolle und Seide in Mischgeweben*, dad. gek., daß man hier die Ware in einem Vorbeizbade mit den im D. R. P. 544 976 (vgl. vorst. Ref.) genannten substituierten Säureamiden behandelt. (D. R. P. 556 268 Kl. 8 m vom 6/7. 1930, ausg. 5/8. 1932. Zus. zu D. R. P. 544 976; vgl. vorst. Ref. — E. P. 378 045 vom 5/5. 1931, ausg. 1/9. 1932. Zus. zu E. P. 333 554; vgl. vorst. Ref.) SCHMALZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Freund**, Frankfurt a. M.), *Verfahren zur Herstellung von Konversionseffekten*, dad. gek., daß man in bestimmter Musterung Gemische von wasserlöslichen *Diazoaminoverbb.* mit substantiven Azokomponenten unter Zusatz einer zum Lösen der Komponenten ausreichenden Menge Alkali sowie von Reservierungsmitteln, die gegenüber Estersalzen von *Leukokupenfarbstoffen* reservierend wirken, u. gegebenenfalls einer geringen Menge eines milde wirkenden Reduktionsmittels vordruckt, darauf, gegebenenfalls nach einer Zwischentrocknung, in einer anderen Musterung Estersalze von *Leukokupenfarbstoffen* unter Zusatz eines Oxydationsmittels, eines nichtflüchtige Säure absplendenden Mittels u. eines Oxydationsbeschleunigers überdruckt, den so bedruckten Stoff einem Dämpfprozeß unterwirft, darauf wäscht u. kochend seift. An Stelle von Estersalzen von *Leukokupenfarbstoffen* kann man Oxydationsfarbstoffpräparate verwenden, wobei außer den nichtflüchtige Säure absplendenden Mitteln u. leicht dissozierenden Salzen noch freie, nichtflüchtige organ. Säuren oder schwache anorgan. Säuren dem zum Überdrucken verwendeten Präparat des Oxydationsfarbstoffes zugesetzt werden können. (D. R. P. 583 316 Kl. 8 n vom 15/7. 1932, ausg. 6/9. 1933.) SCHMALZ.

**British Celanese Ltd.**, London, und **George Holland Ellis**, Spondon, *Herstellung von Mustervirkungen auf aus Celluloseestern bestehenden oder solche enthaltenden Stoffen*. Man bedruckt die Stoffe mit einem Mittel, vorzugsweise einem Farbstoff, der unter den Arbeitsbedingungen keine oder nur geringe Affinität zu der Celluloseesterfaser hat u. überdruckt dann mustergemäß mit einer M., die ein Lsg.- oder Quellmittel, z. B. *Äthylactat*, für den betreffenden Celluloseester enthält. An den überdruckten Stellen wird so der Farbstoff auf der Faser fixiert. Dann wird bei erhöhter Temp. getrocknet, um das Lösungsm. zu verdampfen, u. der nicht fixierte Farbstoff ausgewaschen. (E. P. 387 343 vom 28/7. 1931, ausg. 2/3. 1933.) BEIERSDORF.

**Henry Giesler**, Basel, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung von Druckeffekten auf Gewirken*, dad. gek., daß weißes oder einfarbiges Gewirke bedruckt, dann aufgezogen u. anschließend zu neuem Gewirke verarbeitet wird. Man erhält so Wirkwaren mit

eigenartigen Dessins, wie sie auf andere Weise nicht erhältlich sind. (D. R. P. 583 259 Kl. 8 c vom 8/10. 1931, ausg. 1/9. 1933.) SCHMALZ.

S. E. Charatz und P. W. Chudjakow, U.S.S.R., Herstellung von Druckpasten aus basischen Farbstoffen. Als Zusatz zu den bas. Farbstoffen werden diejenigen harzartigen Prodd., die durch Behandlung der gemäß Russ. P. 12094 erhaltenen geschwefelten Phenole mit Säuren entstehen, in Mischung mit Phenol u. A. verwendet. (Russ. P. 28 199 vom 21/12. 1927, ausg. 30/11. 1932. Zus. zu Russ. P. 12 094; C. 1931. I. 3403.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Richard Stüsser, Köln-Deutz), Darstellung von Chloraminoalkoxybenzolsulfonsäuren, dad. gek., daß man 5-Chlor-2-amino-1-alkoxybenzol oder seine in der NH<sub>2</sub>-Gruppe durch den Rest —COCH<sub>2</sub>·COR (R = KW-stoffrest) substituierten Abkömmlinge mit sulfonierenden Mitteln behandelt. — Die Sulfonierung findet in Monohydrat schon bei 40—50° statt, wobei Entalkylierung nicht erfolgt. Es lassen sich so sulfonieren: 5-Chlor-2-amino-1-methoxybenzol, 5-Chlor-2-acetoacetyl-amino-1-methoxybenzol, die entsprechende 1-Äthoxy-verb., — 5-Chlor-2-benzoylacetyl-amino-1-methoxybenzol, — Terephthaloyl-bis-(5-chlor-2-acetyl-amino-1-methoxybenzol). — Die Sulfonsäuren geben aus W. gut kristallisierende Alkalisalze. Sie dienen zur Herst. von Farbstoffen. (D. R. P. 577 632 K. 12 q vom 15/12. 1931, ausg. 2/6. 1933.) ALTPETER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Emmet F. Hitch, Wilmington, V. St. A., Herstellung von Abkömmlingen der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure (I). Durch Zutropfen von Anilin zu einer Lsg. von *p*-Nitrobenzoesäurechlorid in CCl<sub>4</sub>, Abdest. des Lösungsm., Waschen der M. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. u. Red. des Rückstandes mit alkoh. HCl u. Fe erhält man ein Prod., das bei der Rk. mit I in Toluol in Ggw. von PCl<sub>5</sub> bei Siedetemp. das 2-Oxy-3-naphthoyl-*p*-aminobenzanilid liefert, Krystalle aus Chlorbzl., F. 291—292°. Ebenso läßt sich *o*-Anisidin, *o*-Toluidin, 2,5-Dichloranilin umsetzen. Ausgehend von *n*-Butylamin entsteht eine Verb. vom F. 257—258°, — aus Monoäthylanilin eine Verb. vom F. 271—272°, aus  $\beta$ -Naphthylamin eine Verb. vom F. 292 bis 294°. — Die Verbb. sind Zwischenprodd. für Azofarbstoffe. (A. P. 1 909 960 vom 6/8. 1929, ausg. 23/5. 1933.) ALTPETER.

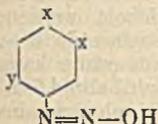
Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Verfahren zur Herstellung eines neuen Kondensationsproduktes. 2,3-Oxynaphthoyl-4-amino-3,3'-dimethyl-4'-aminodiphenyl, F. 291—293° u. Zers., aus 2,3-Oxynaphthoesäurechlorid in Pyridin mit 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenyl unter Rückfluß, z. B. 38,2 Gewichtsteile, wird mit z. B. 23,8 Gewichtsteilen 2-Oxy-3-anthracencarbonsäure in 300 Voll.-Teilen Diäthylanilin auf 100° erhitzt u. nach Zusatz von 4,8 Vol.-Teilen PCl<sub>5</sub> 5 Stdn. auf 120—125° gehalten. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene bräunliche Pulver ist wl. in organ. Lösungsm., ll. in verd. wss. Alkalien u. stellt ein Zwischenprod. für Farbstoffe, insbesondere Azofarbstoffe, dar. (Schwz. P. 159 145 vom 7/1. 1932, ausg. 1/3. 1933.) DON.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Alfred Bergdoll, Köln, A. Ossenbeck, Köln-Mülheim, E. Tietze und F. Gund, Köln), Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser, dad. gek., daß man 1,3-Diketone von der allgemeinen Formel X·CO·CH<sub>2</sub>·CO·Y, worin X u. Y kohlenstoffgebundene, aliph., arom., oder gemischt aliph., arom. Reste sind, mit Diazoverbb. auf der Faser kuppelt u. dabei die Komponenten so wählt, daß sie keine wasserlöslichmachenden Gruppen enthalten. — Man erhält gelbe bis orange Färbungen, die sich rein weiß ätzen lassen. Die Färbungen des Farbstoffes Dibenzoilmethan  $\leftarrow$  1-Methyl-2-amino-4-chlor-5-benzoylaminobenzol sind koch- u. lichtecht grünstichiggelb, Benzoyl-(*p*-chlorbenzoyl)-methan  $\leftarrow$  1-Chlor-2-amino-4-methoxy-5-benzoylaminobenzol rotstichiggelb, Toluyl-benzoylmethan  $\leftarrow$  2,4'-Dimethyl-5-methoxy-2'-nitro-4-aminoazobenzol orangerot, Acetylaceton  $\leftarrow$  1,4-Diäthoxy-2-amino-5-benzoylaminobenzol orange, Benzoylaceton  $\leftarrow$  3-Nitro-1-aminobenzol gelb. (D. R. P. 585 352 Kl. 22a vom 2/4. 1932, ausg. 2/10. 1933.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, und Georg Holland Ellis, Spondon b. Derby, Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser, insbesondere auf Celluloseestern und -äthern sowie tierischen Fasern, dad. gek., daß man die Faser mit wss. Dispersionen des Amins u. der Azokomponente oder einer von beiden klotzt oder bedruckt, dann mit feuchter Hitze behandelt, z. B. dämpft, u. schließlich je nach der Art der Vorbehandlung diazotiert u. entwickelt, mit Diazolsgg. behandelt oder, bei Anwesenheit beider Komponenten auf der Faser, salpetrige Säure einwirken läßt. Das Verf. gestattet ein kontinuierliches Arbeiten. (E. P. 394 317 vom 9/12. 1931, ausg. 20/7. 1933.) SCHM.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen auf pflanzlichen Fasern*, dad. gek., daß man die Faser wie üblich mit Imido-, Alkyl-, Aralkyl- oder Arylimidoverbb. der *Homophthalsäure* oder deren im Bzl.-Kern substituierten Derivv. grundiert, mit Diazoverbb. entwickelt u. fertig macht. Aus dem Phenylimid der Homophthalsäure u. diazotiertem 1-Amino-2,5-dichlorbenzol erhält man eine grünstichig gelbe Färbung, die sich weiß ätzen läßt. (F. P. 747 531 vom 14/12. 1932, ausg. 19/6. 1933. D. Prior. 15/12. 1931.) SCHMALZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen auf Wolle*, dad. gek., daß man die Wolle mit alkal. Lsgg. von unsulfonierten 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden, die keine SO<sub>2</sub>NHR (R = H, Alkyl oder Aryl)-Gruppe enthalten, im Flottenverhältnis von etwa 6:1 bis 50:1 behandelt, wobei die Flotte nicht mehr als 5% vom Wollgewicht an Arylid u. etwa das 1,5—2,5-fache des Aryliden an Alkalihydroxyd, aber nicht mehr als 4 g Alkalihydroxyd je l enthalten soll. Wenn das Grundierungsbad erschöpft ist, wird mit Diazoverbb. von der allgemeinen Formel (I), worin ein x einen —NH—CO—R (R = Alkyl, Aralkyl, Aryloxyalkyl, Aryl), das andere x u. ebenso y H, Halogen, Alkyl- oder Alkoxygruppen bedeuten, in üblicher Weise entwickelt. Man



erhält rote bis blaue Färbungen von großer Reinheit u. Echtheit. (E. P. 396 859 vom 31/3. 1932, ausg. 7/9. 1933.) SCHMALZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen auf Wolle*, dad. gek., daß man die Wolle in alkal. Bade mit Aryliden aromat. Carbonsäuren, wie 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden, grundiert, dann mit Lsgg. behandelt, welche die alkal. Rk. herabmindernde Puffersubstanzen, wie NaHCO<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>-Salze, saure Phosphate, schwache Säuren u. dgl., sowie gegebenenfalls Emulgier- oder Lösungsmm., wie Seifen, deren Ersatzmittel oder Kolloide, enthalten, u. schließlich die Färbung wie üblich durch Behandeln mit Diazolsgg. entwickelt. Man erhält Färbungen von erhöhter Reibechtheit. (F. P. 751 222 vom 22/2. 1933, ausg. 29/8. 1933. Schwz. Prior. 9/3. 1932.) SCHMALZ.

**Chemische Fabrik vorm. Sandoz**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Azofarbstoffen und Zwischenprodukten*. Man behandelt Aminonaphtholsulfonsäuren mit reaktionsfähigen Gallensäurederivv. u. vereinigt die erhaltenen Verb. mit Diazoverbb. Die erhaltenen Farbstoffe sollen wegen ihrer starken bactericiden Eigg. therapeut. Verwendung finden. Als Gallensäuren verwendet man Chol-, Desoxychol-, Glykochol-, Taurocholsäure oder ihre Substitutionsprodd., wie Acetylchol-, glykochol-, Diformyl-desoxycholsäure usw. — Zu einer alkal. Lsg. von 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure gibt man eine Suspension von Cholsäureazid in W., die entstandene 1-Cholylamino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure graues Pulver, Krystalle aus A., F. über 300° (Zers.), II. in W., läßt sich nicht diazotieren, durch HCl wird Cholsäure abgespalten. In ähnlicher Weise erhält man 1-Cholylamino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure, u. mit Desoxycholsäureazid die 1-Desoxycholylamino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, 1-Diformyl-desoxycholylamino-8-naphthol-4-sulfonsäure. Der Farbstoff 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure → 1-Cholylamino-8-naphthol-2,4-disulfonsäure wird durch Dialyse gereinigt u. dann aus der wss. Lsg. durch Salz gefällt, er löst sich in W. rotviolett, wl. in CH<sub>3</sub>OH, A., unl. in Ä. In gleicher Weise erhält man den Farbstoff aus 1-Cholylamino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure. Der Farbstoff aus tetrazotiertem o-Tolidin u. 1-Cholylamino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure ist in W. u. A. violett l. (F. P. 751 711 vom 1/3. 1933, ausg. 8/9. 1933. D. Prior. 9/4. 1932.) FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Azofarbstoffen und Zwischenprodukten*. Man läßt Diazoverbb. auf N,N-Diacylderivv. der 1,4- oder 1,5-Diamino-8-oxynaphthaline oder ihrer Sulfonsäuren einwirken. Bei Verwendung von aromat. Acylierungsmitteln erhält man Diacylderivv., die Affinität für die pflanzliche Faser besitzen, man kann sie daher zur Erzeugung von Färbungen auf der Faser verwenden. — Der Farbstoff o-Anisidin → Diacetyl-1,4-diamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure ist violett, mit Anilin erhält man einen rot färbenden Farbstoff. Ähnliche Farbstoffe erhält man mit 1,4-Dibenzoilyldiamino-5-oxynaphthalin-2-sulfonsäure oder durch Vereinigen von diazotierter Sulfanilsäure oder o-Anisidinsulfonsäure mit 1,5-Dibenzoilyldiamino-8-oxynaphthalin. Die Diacetyl-1,4-diamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure erhält man durch Acetylieren von 1-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure mit Essigsäureanhydrid in alkal. Lsg., nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure fügt man eine Lsg. von Diazobenzol zu, den abgeschiedenen Farbstoff versetzt

man zur Verseifung mit NaOH bei 70°, nach dem Erkalten versetzt man mit NaHCO<sub>3</sub> u. filtriert den verseiften Farbstoff. Dann trägt man den Farbstoff in eine Lsg. von SnCl<sub>2</sub> u. HCl u. erhitzt langsam unter Rühren bis zur Entfärbung auf 60—70°; nach dem Abkühlen filtriert man, wäscht den Nd. mit HCl u. hierauf mit W. Die entstandene 1,4-Diamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure, wl. in angesäuertem W., bildet Salze, die sehr empfindlich gegen Luft u. andere Oxydationsmittel sind. Man suspendiert die Säure in W., erwärmt auf 60—70°, versetzt mit Soda bis zur schwach alkal. Rk. u. gibt rasch Essigsäureanhydrid zu u. CaCO<sub>3</sub>, nach dem Abkühlen filtriert man, versetzt das Filtrat zum Fällen des Ca mit Soda, filtriert u. fällt die *Diacetyl-1,4-diamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure* durch Essigsäure u. NaCl. — Die Farbstoffe aus diazotierter 2-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure → 1-Naphthylamin u. 3,3'- oder 4,4'-Diaminodibenzoyl-1,4-diamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure färben Baumwolle blau, die Färbungen können nach dem Diazotieren auf der Faser entwickelt werden; mit Gelbkomponenten, wie Pyrazolonderivv., Acetessigaryliden, Benzoylacetone usw. erhält man grüne Färbungen. An Stelle der 2-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure kann man 1-Amino-8-toluolsulfoxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-4,7-disulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-4- oder -5-sulfonsäure, an Stelle des 1-Naphthylamins die 1-Aminonaphthalin-6- oder -7-sulfonsäure oder einen Äther des 1-Amino-2- oder -7-oxynaphthalins verwenden. Die 3,3'-Diaminodibenzoyl-1,4-diamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure erhält man aus der 1,4-Diamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure durch Neutralisieren der wss. Suspension u. Erwärmen auf 50—60°, Zusatz von CaCO<sub>3</sub> u. m-Nitrobenzoylchlorid, hierbei scheidet sich das Ca-Salz der 3',3''-Dinitrodibenzoyl-1,4-diamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure aus. Man setzt das Ca-Salz mit Soda um u. scheidet das Na-Salz aus dem Filtrat durch NaCl ab. Mit p-Nitrobenzoylchlorid erhält man die 4,4'-Dinitrodibenzoyl-1,4-diamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure. Die Nitroverb. reduziert man mit Eisenfeilspänen u. Essigsäure zur 3',3''-Diaminodibenzoyl-1,4-diamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure. — Die Diazoverb. des Farbstoffes 1-Amino-5-acetoxynaphthalin-7-sulfonsäure → 2-Naphthylamin-5-sulfonsäure gibt man zu einer alkal. Lsg. von 3',3''- oder 4',4''-Diaminodibenzoyl-1,4-diamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure, die erhaltenen Farbstoffe färben Baumwolle blau, nach dem Diazotieren auf der Faser u. Entwickeln mit Gelbkomponenten erhält man grüne Färbungen. Die Diazoverb. des Disazofarbstoffes 1-Amino-8-toluolsulfoxynaphthalin-3,6-disulfonsäure → 1-Naphthylamin → Mischung aus 1-Naphthylamin-6- u. -7-sulfonsäure vereinigt man mit 3',3''- oder 4',4''-Diaminodibenzoyl-1,4-diamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure u. verseift mit NaOH; der entstandene Farbstoff färbt Baumwolle blau, die Färbungen können auf der Faser entwickelt werden. — Man imprägniert Baumwolle mit einer Lsg. von 3',3''-Dinitrodibenzoyl-1,4-diamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure u. entwickelt mit diazotiertem m-Nitro-p-toluidin, man erhält sehr echte violette Färbungen; die Färbungen mit diazotiertem 4-Amino-4'-äthoxydiphenylanilin sind blaugrau. Ähnliche Färbungen erhält man mit 4',4''-Dinitrodibenzoyl-1,4-diamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure. Die Färbungen aus 1,5-Dibenzoyldiamino-8-oxynaphthalin u. diazotiertem p-Nitranilin sind violett. (F. P. 751 324 vom 24/2. 1933, ausg. 31/8. 1933. Schwz. Prior. 25/2. 1932. Schwz. P. 162 465 vom 25/2. 1932, ausg. 1/9. 1933.)

FRANZ.

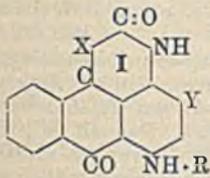
**Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Schweiz, Herstellung von Trisazofarbstoffen** durch Kuppeln eines 1 Mol. einer Tetrazoverb. mit 1 Mol. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure in mineralaurer Lsg. u. Weiterkuppeln mit 1 Mol. einer Monodiazoverb. u. 1 Mol. eines N-substituierten m-Aminophenols in alkal. Lsg. nach D. R. P. 566 471, dad. gek., daß man hier zur alkal. Schlußkupplung entweder sulfonierte Diazoverbb. oder sulfonierte N-substituierte m-Aminophenole mit mehr als einer Sulfonsäuregruppe oder sowohl sulfonierte Diazoverbb. als auch N-substituierte m-Aminophenolsulfonsäuren verwendet. — Die Farbstoffe sind gut l. u. unempfindlich gegen organ. oder anorgan. Säuren; sie besitzen eine ausgesprochene Affinität zu Leder beliebiger Gerbung. — Tetrazotiertes Benzidin kuppelt man in mineralaurer Lsg. mit 1 Mol. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, vereinigt hierauf mit diazotierter 1-Aminobenzol-3-sulfonsäure u. führt durch Zufügen einer alkal. Lsg. von Diäthylamino-3-oxylbenzol in den Trisazofarbstoff über; der erhaltene Farbstoff färbt chromgegerbtes Kalbleder oder vegetabil. gegerbtes Ziegenleder aus schwach ameisenurem Bade blaustichig schwarz. An Stelle der Metanilsäure kann man 1-Aminobenzol-4-sulfonsäure, Toluidinsulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-4-sulfonsäure, Chloranilinsulfonsäure usw. benutzen. Der Farbstoff 1-Aminobenzol-4-sulfonsäure →

1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure  $\leftarrow$  Benzidin  $\rightarrow$  1-(2'-Tolylamino)-3-oxybenzol färbt die tier. Faser aus schwach saurem Bade tiefschwarz, wegen seiner guten Löslichkeit eignet sich der Farbstoff für Aufbürstfärbungen auf Leder; an Stelle des 1-(2'-Tolylamino)-3-oxybenzols können andere arylierte m-Aminophenole, wie 1-(Naphthylamino)-3-oxybenzole, deren Halogen-, Amino- oder Methoxyderivv. bzw. deren Sulfonsäuren verwendet werden. Der Farbstoff Anilin  $\rightarrow$  1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure  $\leftarrow$  Benzidin  $\rightarrow$  1-(4'-Tolylamino)-3-oxybenzoltrisulfonsäure färbt beliebig geegerbtes Leder tief blauschwarz. (D. R. P. 582 399 Kl. 22a vom 17/6. 1932, ausg. 14/8. 1933. A. Prior. 19/6. 1931. Zus. zu D. R. P. 566 471; C. 1933. I. 4506.) FR.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Paul Nawiasky, Ludwigshafen a. Rh., Berthold Stein, Mannheim, und Albert Palm, Ludwigshafen a. Rh.), Herstellung von Farbstoffen der Anthrachinonreihe, dad. gek., daß Nitroanthrimide, die ein NO<sub>2</sub> in o-Stellung zur Iminogruppe enthalten, mit alkoh. Ätzalkalien behandelt werden. — Die entstandenen Farbstoffe gehören wahrscheinlich der N-Dihydroanthrachinonazinreihe an. — 1-Nitro-2,1'-anthrimid trägt man in eine 150° w. Schmelze aus KOH u. CH<sub>3</sub>OH unter Rühren ein, der gebildete Farbstoff stimmt in seinen Eigg. mit dem Farbstoff A des D. R. P. 135407 überein. Der in analoger Weise hergestellte Farbstoff aus 3-Nitro-2,1'-anthrimid färbt Baumwolle aus der Küpe blaugrau. (D. R. P. 583 715 Kl. 22b vom 3/4. 1932, ausg. 8/9. 1933.) FRANZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, Herstellung von Anthrachinonderivaten. 1,4-Amino- oder ihre Alkyl-, Aryl-, Aralkylamino-2-halogenanthrachinone setzt man mit Metallalkoholaten oder Mischungen von Alkalimetallhydroxyden u. Alkoholen um. Die erhaltenen Verb. dienen zum Färben von Acetatseide u. zur Herst. von Farbstoffen. — 1,4-Diamino-2-bromanthrachinon, darstellbar aus 1-Amino-2,4-dibromanthrachinon durch Umsetzen mit p-Toluolsulfamid u. Verseifen, erhitzt man mit KOH u. CH<sub>3</sub>OH 18 Stdn. im Autoklaven unter Rühren auf 100°; man erhält 1,4-Diamino-2-methoxyanthrachinon. 1-Amino-2-brom-4-methylaminoanthrachinon, darstellbar aus 1-Amino-2,4-dibromanthrachinon durch Umsetzen mit dem Monomethylamid der p-Toluolsulfonsäure u. Verseifen, erhitzt man mit KOH u. CH<sub>3</sub>OH 12 Stdn. im Autoklaven auf 100°. Es entsteht 1-Amino-4-monomethylamino-2-methoxyanthrachinon. (F. P. 729 413 vom 9/1. 1932, ausg. 23/7. 1932. Schwz. Prior. 23/7. 1932.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., Herstellung von Sulfonsäuren der Anthrachinonreihe. Anthrapyridone oder Anthrapyridone der Formel I y = Halogen, x = N, —CH, —C·CO·CH<sub>3</sub> oder —C·CO<sub>2</sub>R<sup>1</sup> (R<sup>1</sup> = Alkyl), R = Alkyl, Aryl, Aralkyl oder Hydroaryl, erhitzt man mit neutralen Sulfiten auf 130—180° in Ggw. eines Lösungsm., wie Phenol, CH<sub>3</sub>OH, A., Pyridin oder ihren Mischungen; hierbei wird das in 2-Stellung stehende Halogen durch SO<sub>2</sub>H ersetzt, die so erhaltenen Farbstoffe färben Wolle aus saurem Bade rot bis violett. — 4-Anilido-2-chlor-1,9-anthrapyridon erhitzt man mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. A. u. W. in einem Autoklaven 8—10 Stdn. auf 160—180°, die erhaltene 4-Anilido-1,9-anthrapyridon-2-sulfonsäure, rote Nadeln, färbt Wolle violettstichig rot. Den gleichen Farbstoff erhält man aus



4-Anilido-2-brom-1,9-anthrapyridon. Ähnliche Farbstoffe erhält man aus 4-m-Chloranilido- oder 4-Hexahydroanilido-2-brom-1,9-anthrapyrimidon. 4-Anilido-2-brom-1,9-(C)-carbäthoxyanthrapyridon liefert in analoger Weise eine blautichigrot färbende Sulfonsäure. Einen ähnlichen Farbstoff liefert 4-Anilido-2-brom-1,9-(C)-cyananthrapyrimidon. Die aus 4-Anilido-2-brom-1,9-anthrapyrimidon erhaltene 4-Anilido-1,9-anthrapyrimidon-2-sulfonsäure, blaue Nadeln, färbt Wolle violett. (F. P. 745 766 vom 14/11. 1932, ausg. 16/5. 1933. D. Prior. 14/11. 1931. E. P. 393 331 vom 8/12. 1931, ausg. 29/6. 1933.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Berthold Stein, Mannheim, und Fritz Baumann, Leverkusen), Herstellung von 1,4-Diamino-2-aryloxyanthrachinon-3-sulfonsäuren, dad. gek., daß man hier 1,4-Diamino-2,3-dihalogenanthrachinone mit aromat. Oxyverb. u. Salzen der schwefligen Säure in Ggw. solcher Metallverb. umsetzt, welche säurebindende Eigg. besitzen, deren Alkalität jedoch so gering ist, daß sie weder ausreicht, um in dem Ausgangsmaterial Halogenatome abzuspalten oder durch Oxygruppen zu ersetzen, noch um verseifend auf den in das Anthrachinonmolekül eintretenden Aryloxyrest zu wirken. — 2. daß man unter Druck in Ggw. von W. u. unter Verwendung wasserlöslicher anorgan. Sulfite arbeitet. —

3. daß man auf 1 Mol. 1,4-Diamino-2,3-dihalogenanthrachinon mindestens 10 Moll. der aromat. Oxyverb. u. 2—3 Moll. des betreffenden Sulfites verwendet. — 4. daß man als säurebindende Metallverb. Oxyde oder Hydroxyde von Metallen, die nicht der Alkali- oder Erdalkalireihe angehören, verwendet. — 5. daß man solche Metall-oxyde verwendet, die gleichzeitig oxydierende Eig. besitzen. — In einem Autoklaven erhitzt man 1,4-Diamino-2,3-dichloranthrachinon mit Phenol, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> u. W. solange auf 130°, bis eine aufgearbeitete Probe sich in W. löst. Nach Beendigung der Rk. hebert man bei etwa 50° die wss. Schicht ab u. unterwirft die phenol. Lsg. des Farbstoffes der Wasserdampfdest., nach dem Filtrieren salzt man den Farbstoff aus. Mit *m*-Kresol erhält man einen in großen blauen Nadeln krystallisierenden, mit *p*-Chlorphenol einen etwas schwerer l. u. mit 2-Naphthol einen marineblau färbenden Farbstoff. (D. R. P. 588 936 Kl. 22b vom 6/4. 1932, ausg. 12/9. 1933. Zus. zu D. R. P. 561442; C. 1932. II. 4394.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Fritz Baumann, Leverkusen, und Berthold Stein, Ludwigshafen), Herstellung von 1,4-Diamino-2-aryloxyanthrachinon-3-sulfonsäuren, dad. gek., daß man 1,4-Diamino-2-aryloxy-3-halogenanthrachinone mit neutralen Sulfiten in Ggw. von W. u. gegebenenfalls eines organ. Lösungsm. in der Wärme unter erhöhtem Druck behandelt. — 2. daß man zunächst 1,4-Diamino-2-aryloxy-3-halogenanthrachinone durch Umsetzung von 1,4-Diamino-2,3-dihalogenanthrachinonen mit aromat. Oxyverb. herstellt, dann, ohne das Rk.-Prod. zu isolieren, der Rk.-Mischung eine wss. Lsg. eines neutralen Sulfites zusetzt u. schließlich die Rk.-Mischung unter erhöhtem Druck erwärmt. — 1,4-Diamino-2-phenoxy-3-chloranthrachinon erhitzt man mit Phenol, W., Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 5—6 Stdn. unter Druck auf 140°, dest. das Phenol ab u. salzt die 1,4-Diamino-2-phenoxyanthrachinon-3-sulfonsäure aus, die Wolle aus saurem Bade klar echt violett färbt. 1,4-Diamino-2-phenoxy-3-bromanthrachinon liefert dieselbe Sulfonsäure. (D. R. P. 585 528 Kl. 22b vom 16/3. 1932, ausg. 4/10. 1933.)

FRANZ.

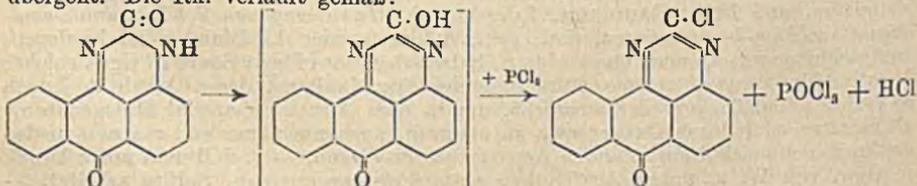
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Farbstoffen der Anthrapyrimidinreihe. Acylaminoanthrapyrimidine halogeniert man; die erhaltenen Farbstoffe liefern chlor- u. waschechtere Färbungen. — Man erhitzt 5-Benzoylamino-1,9-anthrapyrimidin in Trichlorbenzol unter Einleiten von Cl<sub>2</sub> in Ggw. von J auf 140°; der sich beim Erkalten krystallin. abscheidende Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe sehr echt goldorange. Das Acylamin aus 4-Amino-1,9-anthrapyrimidin u. Diphenyl-4-carbonsäure erhitzt man als 10%ig. wss. Paste unter Rückfluß auf dem W.-Bade mit Br<sub>2</sub>; der gebildete Farbstoff färbt Baumwolle sehr echt grünstichiggelb. Durch Bromieren von 5-Benzoylamino-1,9-anthrapyrimidin erhält man einen Baumwolle orange färbenden Farbstoff. (F. P. 42319 vom 28/9. 1932, ausg. 11/7. 1933. D. Prior. 8/10. 1931. Zus. zu F. P. 730 255; C. 1932. II. 3482.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Abkömmlingen des 1,9-Anthrapyrimidins durch Einw. von organ. Monocarbonsäureamiden auf Amino-deriv. des 2-Aminoanthrachinons. — Man läßt z. B. Formamid auf 1,5-Diaminoanthrachinon in Phenol einwirken, bis eine Probe bei etwa 250° schm. Das mit CH<sub>3</sub>OH gereinigte Prod., 5-Amino-1,9-anthrapyrimidin, ist ein rotbraunes Pulver, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> orange-gelb l., färbt Baumwolle aus oranger Küpe rotblau. Durch Umkrystallisieren erhält man es in violetten bis rotbraunen Nadeln vom F. 256—257°. — Ebenso lassen sich die 5-Methylamino-, 5-Amino-4-methoxy- oder 5-Amino-8-methoxyverb. erhalten. Als Ausgangsstoffe lassen sich ferner verwenden: 1,8-Diamino-, 1-Acetylamino-5-amino-, 1-Amino-5-benzoylamino-, 1,7-Diaminoanthrachinon. (F. P. 740 665 vom 2/8. 1932, ausg. 30/1. 1933. D. Prior. 31/8. 1931.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Anthrapyrimidinverbindungen durch Einw. von halogenierenden Mitteln auf Anthrapyrimidone. Z. B. wird 1,9-Anthrapyrimidon mit PCl<sub>5</sub> auf 140—150° erhitzt, bis kein POCl<sub>3</sub> mehr übergeht. Die Rk. verläuft gemäß:



Das *Prod.* (I) hat F. 250—251°, liefert rotorango Küpe. — Aus 4-Benzoylamino-1,9-anthrappyrimidon in Nitroblz. wird mit PCl<sub>5</sub> ein bei 305° schm. *Prod.* erhalten, — aus 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon ein *Prod.* vom F. 321°. — Als Ausgangsstoffe werden weiter genannt: 5-Benzoylamino-8-methoxy-1,9-anthrappyrimidon, — 1,4-Dibenzoylamino-5,10-anthrappyrimidon, — 4-Benzoylamino-3-methyl-1,9-anthrappyrimidon. — Die wie oben erhaltene Cl-Verb. I läßt sich z. B. mit 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon in sd. Nitroblz. umsetzen; das *Prod.* färbt Baumwolle aus brauner Küpe orange. Setzt man I mit 2-Aminoanthrachinon um, so entsteht ein *Prod.*, das Baumwolle gelb färbt. Das Cl des I läßt sich auch durch NH<sub>2</sub> austauschen; das *Prod.* hat F. 295—296°. — Aus *p*-Chlorbenzoyl-4-amino-1,9-anthrappyrimidon u. PCl<sub>5</sub> in Nitroblz. wird ein *Prod.* vom F. über 330° erhalten, l. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gelber Farbe, liefert violette Küpe. (F. P. 744 596 vom 27/10. 1932, ausg. 24/4. 1933. D. Prior. 13/11. 1931.) ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Azinfarbstoffen.* Auf eine Mischung von 1,3-Diarylamino-naphthalin-8-sulfonsäure u. einer 4,4'-Diaminodiphenylaminmonosulfonsäure oder ihren Alkylsubstitutionsprodd. läßt man in Ggw. von Verdünnungs- oder Lösungsmitteln Oxydationsmittel einwirken. Die Farbstoffe liefern sehr echte tiefe grünstichig blaue Färbungen. Man verrührt 50%ig. A. mit 1,3-Di-*p*-anisidinonaphthalin-8-sulfonsäure u. 4,4'-Diaminodiphenylamin-3-sulfonsäure, neutralisiert mit Soda oder NH<sub>3</sub> u. vermischt dann mit einer ammoniakal. Kupferoxydsg.; man erwärmt auf 50° u. leitet einen Luftstrom durch, bis die Farbstoff-bldg. beendet ist. Der erhaltene Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade walk- u. lichtecht grünstichig blau; die Färbungen auf Seide sind lichtecht. Ähnliche Farbstoffe erhält man mit 1,3-Dianilinonaphthalin-8-sulfonsäure oder 1,3-Di-*p*-toluidinonaphthalin-8-sulfonsäure. An Stelle der 4,4'-Diaminodiphenylamin-3-sulfonsäure kann man auch die -2-sulfonsäure benutzen. Der in analoger Weise aus 1,3-Dianilinonaphthalin-8-sulfonsäure u. 4,4'-Diamino-3'-methyl-diphenylamin-2-sulfonsäure hergestellte Farbstoff färbt Wolle u. Seide walk-, wasch-, seewasser-, alkali- u. lichtecht grünstichig blau. (F. P. 750 016 vom 3/2. 1933, ausg. 3/8. 1933. D. Prior. 3/2. 1932.) FRANZ.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, und **Max Wyler**, Blackley, Manchester, *Herstellung von Indophenolen und Schwefelfarbstoffen.* Man kondensiert

Verbb. der Formel Ar—NH—CH<sup>X</sup>—Y, Ar = Aryl mit freier *p*-Stellung, X = H, Alkyl,

Aryl, Y = —CN oder —CO·NH<sub>2</sub>, mit Nitrosophenol oder Chinonchlorimid oder oxydiert es gemeinsam mit *p*-Aminophenol u. schwefelt die erhaltenen Indophenole in der üblichen Weise. Die Farbstoffe färben Baumwolle sehr gleichmäßig grünstichig blau bis violettblau. Anilinoacetamid kondensiert man in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit *p*-Nitrosophenol bei 10—15°, das erhaltene Indophenol liefert beim Erhitzen mit Polysulfiden einen licht- u. seifenechten indigoblaunen Schwefelfarbstoff. *o*-Toluidinopropionitril, darstellbar durch Kondensation von *o*-Toluidin, Acetaldehydisulfit u. NaCN, gibt mit Nitrosophenol ein Indophenol, das einen Baumwolle blau färbenden Schwefelfarbstoff liefert. Das Nitril C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—NH—CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)—CN, darstellbar aus Anilin, Benzaldehydisulfit u. Alkalicyanid gibt in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Chinonchlorimid ein Indophenol, das beim Erhitzen mit Alkalipolysulfiden einen Baumwolle grünstichigblau färbenden Schwefelfarbstoff liefert. Das Nitril C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>—NH—CH(CH<sub>3</sub>)—CN, darstellbar aus 1-Naphthylamin, Acetaldehyd u. Alkalicyanid, gibt mit *p*-Nitrosophenol ein Indophenol, das einen Baumwolle blaugrün färbenden Schwefelfarbstoff liefert. (E. P. 396 393 vom 1/2. 1932, ausg. 31/8. 1933.) FRANZ.

**Titanium Pigment Co. Inc.**, V. St. A., übert. von: **Sonnie Watterson Ryan** und **Walter William Plechner**, *Herstellung von Titanpigmenten* durch Calcinieren eines Gemisches von hydratisierten Ti-Verbb., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. ein oder mehreren Substanzen, die die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Sulfatbldg. binden, dem Füllstoffe oder Trägersubstanzen zugesetzt worden sind. — Ein Gemisch von 75 kg einer wss. Aufschlammung von *Ti*-Oxydhydrat, enthaltend 25 kg Ti-Oxyd u. 2,5 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. von 67,7 kg gemahlenem natürlichem *Baryt* wird mit einer Lsg. von 7,6 kg BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in 25 l W. 1/2 Stde. lang verrührt. Darauf wird nach Zusatz von 210 l W. filtriert u. der Nd. gewaschen u. anschließend bei 875° calciniert. Dazu noch weitere Beispiele. (F. P. 748 714 vom 19/11. 1932, ausg. 8/7. 1933. A. Prior. 19/11. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Walter Gamp** und **Emil Sörensen**, Bern, *Verfahren zur Herstellung eines Abbeizmittels*, dad. gek., daß man NaOH mit Brennsprit vermischt. Z. B. werden 3 Teile NaOH u. 7 Teile Spirit benützt. Nach dem Auftragen wird 5—10 Min. stehen ge-

lassen u. dann abgewaschen. (Schwz. P. 161 568 vom 18/5. 1932, ausg. 1/7. 1933.) M. F. MÜLLER.

Henri Jules Perregaux, Genf, Herstellung von Druckformen. Die Zeichnung wird mit einer Nadel aus Metall, wie Al, in eine Glasplatte eingeritzt u. das so erhaltene Klischee mit einer Farbe, bestehend aus CaCO<sub>3</sub>, Anilinfarbstoff u. Glycerin, eingefärbt. (Schwz. P. 158 852 vom 2/6. 1932, ausg. 1/7. 1933.) GROTE.

## XI. Harze. Lacke. Firnis. Plastische Massen.

H. L. Bender, In der Industrie der künstlichen Harze erzielte chemische Fortschritte. Kurze Beschreibung der wichtigsten Kunstharze u. Erklärung der Grundprinzipien ihrer Bldg. unter besonderer Berücksichtigung der Phenol-Formaldehydharze, deren Entstehung auf die Grundgleichung:  $\text{CH}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{:CH}_2) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  zurückgeführt wird. (Chim. et Ind. 30. 525—32. Sept. 1933.) W. WOLFF.

Siegfried Malowan, Polyvinylharzmassen. Darst. u. Eigg. der monomeren u. polymeren Vinylverb. (Kunststoffe 23. 225—26. Okt. 1933.) W. WOLFF.

J. Greenfield, Cumaronharze. Herst., Eigg. u. Verarbeitung. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 3. 259—61. Sept. 1933.) W. WOLFF.

Chr. Stark, Die Verarbeitung des Kunstthornes. II. (I. vgl. C. 1933. II. 3055.) Angaben über das Polieren, Färben, Lackieren u. Aufleimen auf Holz. (Gummi-Ztg. 47. 1375—76. 6/10. 1933.) W. WOLFF.

K. Haupt, Die Herstellung von Kunsthornröhren. Wichtig ist die Herst. techn. einwandfreier Mundstücke (Verhinderung der Torsion der M.; heizbarer Dorn), sowie spannungs- u. deformationsverhindernde Trocknung. (Plast. Massen Wiss. Techn. 3. 205—07. Okt. 1933.) W. WOLFF.

Newport Industries, Inc., Milwaukee, V. St. A., Verfahren zur Herstellung von farblosem, schwer krystallisierendem Kolophonium, dad. gek., daß gebleichtes oder vorgereinigtes Harz innerhalb einer Zeit von 10 Min. bis 8 Stdn. auf 260—325° erhitzt wird. (D. R. P. 585 529 Kl. 22h vom 4/7. 1930, ausg. 4/10. 1933.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Kondensationsprodukten aus Naturharzen (Kolophonium, Fichtenharz, Dammar, Mastix, Kopal), deren Anhydriden, Estern, Harzsäuren oder aus Glyptalen, die mit Phenolen in Ggw. von Borfluorid oder flüchtigen Halogeniden, z. B. HCl, TiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>2</sub> u. gegebenenfalls Lösungsm. (CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>, Bzl., Toluol, Bzn. u. dgl.) kondensiert werden. Die Verf.-Prodd. lassen sich einerseits mit Alkoholen, Äthylenoxyd, Alkyl- oder Aralkylhalogeniden in Ggw. von Alkali verestern u. veräthern, andererseits auch mit Säuren (Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid) verestern. — 100 Teile einer 25<sup>0</sup>/<sub>100</sub>ig. Borfluoridlsg. in Kresol werden einer Mischung von 300 Teilen amerikan. Kolophonium u. 400 Teilen CCl<sub>4</sub> innerhalb von 4 Stdn. bei 10° zugeführt. Nach weiteren 14 Stdn. Durcharbeiten bei 15 bis 18° gießt man das Rk.-Prod. in W. u. verdampft das Lösungsm. Das Harz besitzt eine SZ. von 114, JZ. von 43,5, Acetylzahl von 64,8 u. Erweichungspunkt von 105. (F. P. 734 390 vom 30/3. 1932, ausg. 21/10. 1932. D. Priorr. 30/3., 29/4., 16/5., 24/6. u. 17/9. 1931.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Umwandlungsprodukte von Naturharzen und deren Estern. Harze, z. B. Kolophonium, Fichtenharz, Dammar, Kopal bzw. deren Ester mit Dodecylalkohol, Glykol oder Glycerin oder Ester der Harzsäuren oder sogenannte Alkydharze (Glyptal) werden in Ggw. von Lösungsm. (CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>, Bzl., Toluol, PAe., Bzn., Tetralin) mit flüchtigen Halogeniden, insbesondere HCl, AlCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub> oder BF<sub>3</sub>, behandelt. Die verfahrensgemäß erhaltenen Kondensationsprodd. können zufolge ihrer freien Carboxylgruppen beispielsweise mit Glycerin verestert werden. — 29 Gewichtsteile Borfluorid werden mit 300 Teilen Kolophonium u. 400 Teilen CCl<sub>4</sub> während 33—35 Stdn. bei 10—11° mittels eines N-Stromes kräftig verrührt. Das nach 50 Stdn. durch Dampfdest. von CCl<sub>4</sub> befreite Harz wird ausgewaschen u. besitzt eine SZ. von 126, eine JZ. von 52,3, einen Erweichungspunkt von 89 u. ein Mol.-Gew. von 680. (F. P. 734 525 vom 1/4. 1932, ausg. 24/10. 1932. D. Priorr. 4/4. u. 2/7. 1931.) ENGEROFF.

Louis Blumer, Deutschland, Verfahren zur Herstellung harzartiger Kondensationsprodukte aus mehrwertigen Alkoholen u. mehrbas. Säuren bzw. Deriv. dieser Stoffe gegebenenfalls unter Mitverwendung von einbas. organ. Säuren oder deren Deriv.,

dad. gek., daß die in bekannter Weise hergestellten Kondensationsprodd. mittels geeigneter Lösungsmm. von nicht gebundenen Ausgangsstoffen u. niedermolekularen Reaktionsprodd. befreit werden. Als besonders geeignete Lösungsmm. werden Alkohole, wie  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  oder andere oder Mischungen dieser genannt. Die nach dem Verf. gewonnenen Prodd. sind weniger saurer Natur u. benötigen eine wesentlich kürzere Härtungsdauer als die nach bekanntem Verf. gewonnenen Prodd. Sie sind sehr widerstandsfähig gegen W. u. sollen Verwendung finden bei der Herst. von Lacken, mit Pigmenten u. Ölen bei der Kunstharzherst. oder auch in Verb. mit Nitrocellulosen bei der Nitrocelluloselackherst. Z. B. wird ein nach bekanntem Verf. aus *Glycerin*, *Phthalsäure* u. *Citronensäure* erhaltenes Kondensationsprod. in wenig A. oder einer Mischung von Bzl. u. A. gel. u. durch Behandlung mit der doppelten Menge  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  in 2 Teile zerlegt. Der  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  kann durch andere Alkohole resp. andere geeignete Lösungsmm. ersetzt werden. Die Behandlung kann in der Wärme sowie in der Kälte durchgeführt werden. Das ausgeschiedene Prod. stellt eine stark konz. alkoh. Lsg. dar, die bereits beim Eindampfen härtet u. durch Erhitzen auf  $130^\circ$  in einen unl. u. unschmelzbaren Zustand übergeht. Das ursprüngliche Kondensationsprod. muß demgegenüber ungefähr 10 Stdn. bei  $150^\circ$  gehalten werden, ehe eine entsprechende Härtung erfolgt. (F. P. 748 720 vom 6/12. 1932, ausg. 8/7. 1933. D. Prior. 7/12. 1931.)

GANTE.

**Ambi Verwaltung Akt.-Ges.**, Berlin-Johannisthal (Erfinder: **Stefan Goldschmidt** und **Emil Gerisch**, Karlsruhe i. B.), *Verfahren zur Herstellung von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte enthaltenden Lösungen mit vorbestimmter Gelatinierungszeit*, dad. gek., daß unmittelbar nach Beendigung der in schwach saurem Medium ablaufenden Kondensation ohne Entfernung des W. niedere Alkohole in vorbestimmter Menge zugesetzt werden. Zweckmäßig werden vor, während oder nach der Kondensation von Harnstoff u. Formaldehyd an sich bekannter Zuss., vorzugsweise solche von Kondensationsprodd. aus mehrwertigen Alkoholen u. mehrbas. Säuren gemacht. Es ist so möglich, große Ansätze von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsmassen genau vorbestimmte Zeiten fl. zu halten, um sie noch bequem vergießen zu können. — Z. B. werden 80 g Paraformaldehyd, 63 g Harnstoff, 4 ccm 2-n. Sodalsg. u. 70 ccm W. am Rückflußkühler einige Zeit gekocht. Danach gibt man 5 ccm 2-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu u. kocht weiter bis zu schnellem Erstarren eines herausgenommenen Tropfens. Zu der noch h. Lsg. gibt man 70 ccm A. ( $90\%$ ig) u. läßt erkalten. Die Lsg. hält sich mehrere Tage fl. Weitere Beispiele werden für die Kondensation unter Zusatz eines Kondensationsprod. aus *Glycerin* u. *Adipinsäure*, sowie von *Acetanilid* u. *Triacetin* gegeben. Dazu 1 graph. Darst. (D. R. P. 584 856 Kl. 12o vom 20/5 1931, ausg. 28/9. 1933.) EBEN.

**Scovill Mfg. Co.**, Waterbury, übert. von: **Robert W. Belfit**, Watertown, Connecticut, V. St. A., *Harnstoff-Formaldehydkondensationsprodukte*. Zum Ref. über F. P. 659327; C. 1930. I. 1705 wird nachgetragen, daß außer der dort genannten organ. Säure ein natürliches Harz zugesetzt wird. (Can. P. 304 616 vom 6/9. 1929, ausg. 7/10. 1930.)

EBEN.

**Scovill Mfg. Co.**, Waterbury, übert. von: **Robert W. Belfit**, Watertown, Connecticut, V. St. A., *Harnstoffformaldehydkondensationsprodukte*. Zum Ref. über F. P. 659327; C. 1930. I. 1705 wird nachgetragen, daß in der ersten Verfahrensstufe auch nur 20—40% des Lösungsm. abgetrieben werden brauchen. (Can. P. 304 617 vom 6/9. 1929, ausg. 7/10. 1930.)

EBEN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Wilhelm Pungs**, **Karl Eisenmann** und **Johannes Kuchenbuch**, Ludwigshafen a. Rh., *Harnstoff-formaldehydkondensationsprodukte*. Zum Ref. über F. P. 688185; C. 1930. II. 3867 wird noch nachgetragen, daß die getrockneten Kondensationsprodd. einer fraktionierten Extraktion mit niedrigsd., hydroxylgruppenfreien organ. Lösungsmm. unterworfen werden. (Can. P. 305 676 vom 3/1. 1930, ausg. 11/11. 1930.)

EBEN.

**August Nowack Akt.-Ges.** und **Richard Hessen**, Deutschland, *Herstellung von Phenolformaldehyd-Kunstharze enthaltenden Lacken und Lackgrundstoffen für Spachtelmassen*. Die l. u. härtbaren Harze werden gegebenenfalls in Ggw. von Hartemitteln, jedoch in Abwesenheit von Lösungsmm., mit den Grundstoffen, z. B. Farbstoffen, unter Druck u. Wärme in einem Kollergang bis zum plast. oder fl. Zustand vermahlen, wobei die flüchtigen Bestandteile entweichen, u. die homogene M. alsdann in bekannter Weise gel. oder in Suspension gebracht wird. (F. P. 750 574 vom 11/2. 1933, ausg. 12/8. 1933.)

ENGEROFF.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Leo Rosenthal**, Vohwinkel, und **Otto Leuchs**, Elberfeld, *Celluloseätherlacke* werden aus Alkylcellulose mit wenigstens 40% Äthoxyl durch Lösen in einem Gemisch von mindestens zwei flüchtigen aromat. KW-Stoffen verschiedenen Kp. u. mindestens zwei flüchtigen aliphat. oder hydroaromat. Alkoholen erhalten. Als Zusätze eignen sich je nach der gewünschten Härte oder Weichheit des Überzuges flüchtige Ester, Ketone, Ketonalkohole, Weichmachungsmittel, Harze u. trocknende Öle. — Tauchlack: 5 Teile Äthylcellulose, 50 Teile Bzl., 30 Teile Toluol, 5 Teile Xylol, 5 Teile A. u. 5 Teile Isopropylalkohol. (E. P. 383 603 vom 9/2. 1931, ausg. 15/12. 1932. A. Prior. 10/2. 1930.) ENGEROFF.

**Alexander Tschirch** und **Erich Stock**, Die Harze. Die botan. u. chem. Grundlagen unserer Kenntnisse über d. Bldg., d. Entwicklg. u. d. Zssetzg. d. pflanzl. Exkrete. 3., umgearb. Aufl. von A. Tschirch: Die Harze und die Harzbehälter. Bd. 1. Berlin: Borntraeger 1933. (XV, 418 S.) 4°. M. 47.25; geb. M. 52.—

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**F. B. Jones**, *Plantagenpraxis und ihre Beziehung zu den Erfordernissen der Fabriken*. Vf. zeigt die großen Unterschiede zwischen schnell- u. langsam heizendem Gummi, die auch die modernen Beschleuniger nicht ganz auszugleichen vermögen. (Trans. Instn. Rubber Ind. 9. 112—22. Aug. 1933.) H. MÜLLER.

**H. P. Stevens** und **E. J. Parry**, *Die Desodorisierung von vulkanisiertem Kautschuk*. Inhaltlich ident. mit C. 1933. II. 2066. (Caoutchouc et Guttapercha 30. 16514—15. Sept. 1933.) H. MÜLLER.

**J. B. Nealey**, *Autoreifenfabrikation auf der Weltausstellung von Chicago unter Verwendung eines gasbeheizten Boilers*. Beschreibung der FIRESTONE-Modellanlage. (Amer. Gas Ass. Monthly 15. 321—22. Sept. 1933.) FROMANDI.

**Intertropical-Comfina**, Belgien, *Kautschukdestillation*. Man dest. Rohkautschuk oder Vulkanisat in einem rotierenden Heizkessel, wodurch ein gleichmäßiges Destillat erhalten wird. In das Destillat wird etwas Cl, zweckmäßig in Mischung mit W-Dampf geleitet, wodurch in dem Destillat HCl entwickelt wird. Man rektifiziert u. erhält 3 Fraktionen: 1. Light Rubber Spirit (Kp. 80—150°), 2. Rubber Turpentine (Kp. 150—225°), 3. Rubber Oil (Kp. 225—300°). Diese Terpenöle dienen zur Herst. von Farben u. Firnissen. Der im Heizkessel, vor allem bei Verwendung von Vulkanisat verbleibende, aus Mineralien u. C bestehende Rückstand wird zerkleinert u. dient als Pigment für industrielle Anstriche oder als Füllmittel für dunkle Kautschukwaren. (F. P. 750 393 vom 4/5. 1932, ausg. 9/8. 1933.) PANKOW.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, übert. von: **Hugh Mills Bunbury**, **John Stanley Herbert Davies** und **Alfred Eccles**, Manchester, England, *Herstellung organischer Disulfide*. Mercaptoverbb. werden mit Persulfaten oxydiert. — Man läßt z. B. auf eine ammoniakal. Lsg. von 2-Mercaptobenzothiazol oder von diäthylthiocarbaminsäurem Diäthylamin oder dimethylthiocarbaminsäurem Na bei gewöhnlicher Temp. Ammoniumsulfat einwirken. — Die erhaltenen Disulfide sind als Vulkanisationsbeschleuniger verwendbar. (E. P. 395 726 vom 21/1. 1932, ausg. 17/8. 1933.) ALTPETER.

**Rubber Service Laboratories Co.**, Akron, übert. von: **Winfield Scott**, Nitro, *Mercaptan-Aminkondensationsprodukte als Vulkanisationsbeschleuniger*. (Nachtrag zu E. P. 286749; C. 1929. I. 154). Als Mercaptane sind genannt o-Amidothiophenol, Thiophenol, Thioresol, Mercaptotolythiazol, Mercaptooxazol, Benzylmercaptan, Mercaptobenzoxazol, Naphthylthiazolmercaptan, Thiooxyindol u. deren Substitutionsprodd., Amidothiophenolderivv., 2-Mercaptothiazolin u. Derivv., Thioanilide, 2-Mercaptobenzimidazol, Mercaptoimidazol, Thioamide u. Thioammelin. (A. P. 1 924 574 vom 15/4. 1930, ausg. 29/8. 1933.) PANKOW.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, *Vulkanisationsbeschleuniger für Kautschuk*, bestehend aus einer Mischung von Dibenzothiazylidisulfid u. Tetraäthylthiuramdisulfid, wobei das Dibenzothiazylidisulfid vorteilhaft in einer Menge von wenigstens 40% der Mischung angewandt wird. Vermeidung der Anvulkanisation. (F. P. 749 953 vom 2/2. 1933, ausg. 2/8. 1933.) PANKOW.

**Accumulatoren-Fabrik Akt.-Ges.**, Berlin, *Formen und Tragstützen zur Herstellung von Kautschukgegenständen*. Statt der Formen aus nicht rostendem Stahl,

Sn oder Al nimmt man für dichte oder mikroporöse Kautschukgegenstände Al-Formen, die oberflächlich, insbesondere elektrolyt., oxydiert worden sind. (E. P. 395 941 vom 22/12. 1932, ausg. 17/8. 1933. D. Prior. 6/1. 1932.) PANKOW.

**Revere Rubber Co.**, Rhode Island, übert. von: **Willis A. Gibbons**, Montclair, *Herstellung von Kautschukfäden oder -bändern*. Man läßt ein Koaguliermittel durch eine Düse in Kautschukmilch einströmen u. führt den entstehenden Koagulatfaden durch ein Koagulier- oder Verfestigungsbad, z. B. durch eine mit Koagulationsmitteln gefüllte Rinne. Das Koaguliermittel kann durch Celluloseacetat, Gummen oder Harze verdickt werden. Man kann auch h. Koaguliermittel in wärmeempfindlich gemachte Kautschukmilch strömen lassen. (A. P. 1 924 923 vom 25/2. 1932, ausg. 29/8. 1933.) PANKOW.

**Revere Rubber Co.**, Rhode Island, übert. von: **Willis A. Gibbons**, Montclair, *Herstellung von Kautschukfäden*. Man verwendet wss. Kautschukdispersionen von verschiedenem  $p_H$  derart, daß die eine Dispersion durch die andere koaguliert wird. Man kann die koagulierbare Dispersion durch eine Düse oder sonstige in die koagulierende einströmen lassen u. den entstehenden Koagulatfaden fortführen oder die Dispersionen vertauschen. Zweckmäßig wird der Faden noch durch ein weiteres Koagulationsbad geführt. Verwendet man eine alkal. u. eine saure Dispersion, so kann man die alkal. wärmeempfindlich machen u. die saure erhitzen. — Man läßt z. B. eine Kautschukmilch von  $p_H = 4,5-7$  in eine solche vom  $p_H = 1$  oder in eine ammoniakal. Kautschukmilch einströmen. (A. P. 1 924 924 vom 28/5. 1932, ausg. 29/8. 1933.) PANKOW.

### XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

**Alfred Wagner**, *Vorfizierter Alkohol in der Parfümerie*. Empfehlung der von der Industrie gelieferten Vorfizierungsmitel, die dem in der Parfümerie verwendeten, vergällten A. u. den daraus hergestellten Toilettepräparaten den scharfen Spritgeruch nehmen. (Seifensieder-Ztg. 60. 723. 4/10. 1933.) HLOCH.

**H. Janistyn**, *Handpflegemittel*. (Vgl. C. 1933. II. 3056.) Beschreibung der Zus. u. Herst. von Mitteln zur Nagelpflege. (Seifensieder-Ztg. 60. 723—24. 4/10. 1933.) HLOCH.

**L.-S. Glichitch und Y.-R. Naves**, *Die Bestimmung des Gehaltes der ätherischen Öle an primären Alkoholen durch Phthalisierung*. Vff. empfehlen zur Best. des Geh. an prim. u. sek. Alkoholen die Methode von RADCLIFFE u. CHADDERTON (C. 1926. II. 2641) in etwas abgeänderter Form. Bei der Prüfung einer Anzahl reiner prim. Alkohole wurden fast quantitative Resultate erhalten; *Menthol* bildet mit *Phthalsäureanhydrid* nur zu 88,5% den sauren Ester, während die zur Unters. gelangenden *tertiären Alkohole*, *Aldehyde*, *Ketone*, *Oxyde*, *Lactone*, *Phenole*, *Phenoläther*, *Ester* u. *Indol* nicht in Rk. traten. Dagegen reagieren *Amine* unter den gleichen Bedingungen in analoger Weise wie Alkohole. — Nach dieser Best.-Methode beträgt der Geh. an freien primären u. sekundären Alkoholen bei *Citronellöl Java*: 36,3%, *Citronellöl Ceylon*: 32,4%, *Réunion-Geraniumöl*: 52,8%, *Réunion-Vetiveröl*: 58,6%, *Mysore-Sandelöl*: 86,4%, *Lemongrasöl* von den Comoren: 7,3%, *Lavendelöl Barrême*: 4,2%, *Lavandinöl*: 3,1%, *Ylang-Ylang-Öl* extra von den Comoren: 13,1%, *Guayana-Rosenholzlöl*: 2,1%. (Chim. et Ind. 29. Sond.-Nr. 6 bis. 1024—28. Juni 1933.) ELLMER.

**C. Griebel**, *Nachweis des Paraphenylendiamins*. (Vgl. C. 1933. II. 461.) Bei Ggw. von p-Diaminoanisol erhält man bei der Rk. mit Vanillin-HCl allein Fehl-ergebnisse. Notwendig ist Ausführung der Hypochloritfällung u. Best. des F. des Reaktionsprod. Bei Mischungen mit p-Diaminoanisol auftretende Verwicklungen bedürfen noch der Aufklärung. (Z. Unters. Lebensmittel 66. 253. Juli/August 1933. Berlin.) GROSZFELD.

**Henri Terrisse**, Genf, *Riechstoff. 2,6-Dimethylundecatrien-(2,6,9)-on-(8)*, erhältlich z. B. durch Einw. von Allylbromid auf Citral in äther. Lsg. in Ggw. von Mg u. Oxydation des gebildeten sekundären Alkohols mit einer ammoniakal. Lsg. von Ag-Oxyd, wird mit konz. Schwefelsäure, konz. Phosphorsäure in der Kälte oder konz. Ameisensäure oder verd. Schwefelsäure oder verd. Phosphorsäure in der Wärme behandelt. Z. B. werden 10 g des obigen Ketons tropfenweise bei 0—5° in 80%ig. Phosphorsäure gegeben. Man läßt alsdann die Temp. auf 20° ansteigen u. hält das Rk.-Gemisch bei dieser Temp. ca. 1/2 Stde. Sodann wird auf Eis gegossen u. mit Ä. oder Bzl. der Riechstoff extrahiert. Durch Wasserdampfdest. des extrahierten Prod. wird

ein hellgelbes Öl vom Kp.<sub>10</sub> 110—140° erhalten. Dasselbe kann über das Semicarbazon in Verb. mit Wasserdampfdest. weiterhin gereinigt werden. Das gereinigte Prod. sd. zwischen 125 u. 135°. (Schwz. P. 161 048 vom 22/11. 1931, ausg. 16/6. 1933.) R. HE.

**Frederic Maeder**, Adelaide, Australien, *Mittel zur Erzeugung von Locken und Haarwellen*. Hierzu vgl. E. P. 360 900; C. 1932. I. 2204. Nachzutragen ist, daß man 38 g *Keratin* in einem Gemisch von 227 ccm 25%<sub>ig</sub>. wss. NH<sub>3</sub> u. 227 ccm A. löst, filtriert u. 21 ccm dieser Fl. mit 10%<sub>ig</sub>. wss. NH<sub>3</sub> auf 113 ccm verd. (Schwz. P. 161 434 vom 16/8. 1930, ausg. 1/7. 1933.)  
ALTPETER.

## XV. Gärungsgewerbe.

**Ellis I. Fulmer, L. M. Christensen und A. R. Kendall**, *Verfahren zur Herstellung von 2,3-Butylenglykol auf gärungstechnischem Wege*. Nach eingehender Schilderung der Analysenmethoden werden die Bedingungen, die an Temp. u. Sucrosegehalt, für die optimale Gärwrkg. von *Aerobacter pectinovorum* zu stellen sind, bekannt gegeben. Es hat sich herausgestellt, daß der optimale Wert für die Sucrose bei einer Konz. von 8%<sub>ig</sub> liegt, für die Temp. bei 37,5°. Mehrere Tabellen. (Ing. Engng. Chem. 25. 798—800. Juli 1933.)  
SCHINDLER.

**Erich Opfermann**, *Absoluter Alkohol nach dem neuen Gipsverfahren der I. G. Farbenindustrie A.-G.* Nach dem Verf. werden die wasserhaltigen A.-Dämpfe im Gegenstrom über fein verteilten Gips geführt, an den sie ihr W. abgeben. Das entstehende Halbhydrat des Gipses wird vorsichtig bei 175—185° vom Krystallwasser befreit u. kehrt in den Prozeß zurück. Dies kann in 24 Stdn. bis zu 100-mal im Wechsel erfolgen. Es gelingt nach dem Verf., 90%<sub>ig</sub>. Alkohol auf rationelle Weise zu 99,8 bis 100%<sub>ig</sub>. A. in guter Ausbeute aufzuarbeiten. Abb. u. schemat. Zeichnung erläutern die erforderlichen Vorr., die zum Teil einfacher sind als bei anderen Verff. zur Gewinnung von absolutem A. (Papierfabrikant 31. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 533—35. 8/10. 1933.)  
SCHINDLER.

**Karl Müндler**, *Beiträge zur Theorie des Weichens. I. Das Weichproblem*. Es wurden Verss. über eine Auslaugung der Gersten mittels alkal. u. saurer Weiche ausgeführt, wobei sich folgende Resultate ergaben: Weichverss. mit HCl-Zusatz: ganz schwache Konz. ergab Säurezunahme, schwache Konz. ergab Säureabnahme. Die Farbe der Weichwässer war bei den konzentrierteren heller, als bei den weniger sauren. Das gleiche ergab sich bei der N-Best. der ausgelaugten, stickstoffhaltigen Extraktivstoffe. Die Farbe des Weichgutes zeigte von 0,5%<sub>ig</sub> HCl ab immer dunklere Töne. Bei 1—5%<sub>ig</sub> HCl färbt sich die Gerste bis zu schwarzgrau. (Z. ges. Brauwes. 56. 61—64. 26/8. 1933.)  
SCHINDLER.

**L. Heintz**, *Trubausscheidung und Würzekühlung*. Vf. berichtet über eine plötzlich auftretende stockende Gärung von Bierwürze, die durch Anwendung des Hochkurzmaisverf. an Stelle des Dreimaisverf. zum Teil behoben werden konnte. Ursache waren die schlechte Bruchldg. im Sudhaus u. die davon abhängende veränderte Trubausscheidung auf dem Kühlschiff u. auf dem Kühlapp. Es wird ferner der Einfluß der Lüftung im geschlossenen u. offenen Kühlschiff besprochen, wovon Farbe, Sauerstoffaufnahme u. Gärung der Würze abhängen. Schließlich wird die Menge der Hopfengabe einer Kritik unterzogen. (Wschr. Brauerei 50. 332—34. 14/10. 1933.)  
SCHINDLER.

**R. Horch**, *Natürliche Reinigung und Klärung auf dem Gärbottich und im Lagerfaß*. Bei einwandfreiem Rohmaterial u. sonst n. Verhältnissen sind für die natürliche Reinigung u. Klärung auf dem Gärbottich in erster Linie die pH-Werte der Würze u. die verwendete Heferasse, die jeweils den Betriebsverhältnissen angepaßt sein muß, von Bedeutung. Aber auch Bauart, Baumaterial, Größe u. Auskleidung der Gärbottiche üben einen Einfluß auf Reinigung u. Klärung aus. Kleine u. flache Bottiche, Holzbottiche im Gegensatz zu nackten Metallbottichen bedingen besseres u. vollkommeneres Absitzen der Hefe u. des Trubes. Das gleiche gilt für emaillierte Bottiche im Gegensatz zu paraffinierten. Von ausschlaggebender Bedeutung jedoch ist die Art der Kühlung im Gärbottich. An Hand von Verss. u. Tabellen bespricht Vf. den Vorteil der Außenkühlung gegenüber der Innenkühlung mittels Rohr-, Taschen- oder Schwimmerkühler. Das oben gesagte gilt im gleichem Maße für die Nachgärung auf dem Lagergefäß. Vf. beschleunigt die Klärung auf dem Lagerfaß noch durch Zugabe geringer Mengen frischer, gärkräftiger u. möglichst hochvergärender Hefe entweder in mit Bier angerührter Form oder als Jungkräusen. Dieser natürlichen

Klärung gibt Vf. den Vorzug vor jeder Art künstlicher Klärung. (Wschr. Brauerei 50. 336—38. 14/10. 1933.) SCHINDLER.

**H. Gesell**, *Über Temperaturänderungen in Gefäßen*. Es wird an Hand von Theorio u. prakt. Verss. nachgewiesen, daß die Temp.-Änderungen des Inhalts verschieden großer Gefäße u. gleicher Gefäße aus verschiedenem Baustoff allein durch diese Faktoren bestimmt werden. Es werden interessante Daten der Erwärmung von Bier in Flaschen u. Fässern bekanntgegeben. (Wschr. Brauerei 50. 329—31. 14/10. 1933.) SCHINDLER.

**Otto Hummer**, *Über das „Ankeimen“ von Weinhefen*. (Vgl. C. 1933. II. 2204.) Aus theoret. u. prakt. Gründen ist Anwendung übertriebener Vorsichtsmaßregeln bei Hausweinbereitung unnötig u. abwegig. Bei n. Gärung mit angekeimter Hefe treten selten Weinkrankheiten auf. (Pharmaz. Presse. Wiss.-Prakt. Heft 38. 106—07. Aug./Sept. 1933. Wien.) GROSZFELD.

**Karl Müller**, *Deutscher Rotwein*. Prakt. Angaben zur Gewinnung von hochwertigem, dem Burgundertyp nahekommendem Rotwein. (Weinbau u. Kellerwirtsch. 12. 165—67. 5/11. 1933. Freiburg, Bad. Weinbauinst.) GROSZFELD.

**M. Rüdiger**, *Bestimmung der Alkoholergiebigkeit von Getreidearten und polarimetrische Stärkebestimmung*. Best. der Stärke nach LINTNER-SCHWARCZ oder besser, weil vom Feinheitsgrad der Mahlung unabhängig, nach EWERS, verglichen mit dem Gärvers., liefert bei Mais den Stärkewerten parallele A.-Ausbeuten. Hinweis auf besondere Ablesungstabellen, die auch für Darr verwendbar sind. Roggen lieferte mit 66 l A. für 100 kg Stärke bedeutend höhere A.-Ausbeute, Kartoffelflocken annähernd 60 l/100 kg Stärke. (Z. Unters. Lebensmittel 66. 59—62. Juli/Aug. 1933. Hohenheim.) GROSZFELD.

**Hermann Fink und Emil Berwald**, *Beitrag zur Bestimmung der Bindungsfestigkeit der Kohlensäure im Bier*. Es wird an Hand zahlreicher Tabellen u. Kurven eine neue Methode beschrieben, die die Geschwindigkeit der Kohlensäureentbindung aus dem Bier u. damit deren Bindungsfestigkeit mißt. (Vgl. auch C. 1932. I. 1961.) (Wschr. Brauerei 50. 326—29. 14/10. 1933. München, Mitt. a. d. Wissenschaftl. Station f. Brauerei.) SCHINDLER.

**G. Bode**, *Eisenbestimmung im Bier mit  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl*. Da der Eisengeh. des Bieres für seinen Geschmack, für seine Haltbarkeit u. Kälteempfindlichkeit von großer Bedeutung ist, wurde eine neue Methode des Eisennachweises mit  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl ausgearbeitet, die den bisherigen Methoden überlegen ist. Es wird der Analysengang genau beschrieben, bei dem wegen der großen Eisenempfindlichkeit des Reagens alle Fe-haltigen Armaturen vermieden werden müssen. Ferner wurde ermittelt, daß Bier innerhalb 144 Stdn. bis zu 135 mg Fe zu lösen vermag. (Wschr. Brauerei 50. 321—23. 14/10. 1933. Mitt. a. d. Inst. f. Gärungsgewerbe.) SCHINDLER.

**Maschinenbau-Akt.-Ges. Golzern-Grimma**, Deutschland, *Verfahren und Vorrichtung zur unmittelbaren und kontinuierlichen Gewinnung von Aceton, Athylalkohol und Butylalkohol*. Das in einer der Kolonnen aus der Lsg. abgetrennte u. an den Gärprodd. angereicherte Destillat wird nach Kondensation u. Abscheidung etwa vorhandener nicht kondensierbarer Gase in einer zweiten „Butylkolonne“ zerlegt in ein Dampfgemisch aus Aceton u. A. u. in eine aus Butylalkohol u. W. bestehende Fl., die sich in einem in der Kolonne befindlichen Ausgleichsbehälter in 2 Schichten scheidet. Die butylalkoholreiche Fl. wird sodann rektifiziert. Aceton u. A. werden in je einer 3. u. 4. Kolonne zu reinen Prodd. rektifiziert. (F. P. 751 623 vom 27/2. 1933, ausg. 7/9. 1933. D. Prior. 12/5. 1932.) SCHINDLER.

**Commercial Solvents Corp.**, übert. von: **David Alliston Legg**, U. S. A., *Verfahren zur Gewinnung von Aceton und Butylalkohol durch Vergärung von Mais mit Clostridium acetobutylicum (Weizmann)*. Die Umwandlung der Kohlehydrate geschieht bei diesem Verf. allein durch Einweichen des Rohmaterials bei etwa 60° während 48 Stdn. Anschließend wird sterilisiert u. wie üblich vergoren. (A. P. 1 927 814 vom 26/11. 1928, ausg. 19/9. 1933.) SCHINDLER.

**Commercial Solvents Corp.**, übert. von: **David A. Legg und Hugh R. Stiles**, U. S. A., *Verfahren zur Beschleunigung der Buttersäuregärung durch Verwendung solcher Mikroorganismen nebeneinander, die eine Milchsäuregärung hervorrufen, die stickstoffhaltige Stoffe hydrolysieren u. die Salze organ. Säuren zerlegen*. In Frage kommen besonders *Bac. saccharobutyricum liquefaciens* u. *Lactobac. casei*. (A. P. 1 927 813 vom 3/10. 1928, ausg. 19/9. 1933.) SCHINDLER.

**Fritz Isler**, Zürich, *Verfahren zur Spirituserzeugung, insbesondere im Brennereibetrieb*. Die Verzuckerung der Maischen wird durchgeführt mittels diastasereicher Malz-extrakte in Form von Dauerpräparaten, denen Aktivatoren aus Malz u. Hefe, oder aktivierende Salze zugesetzt sind. (Schwz. P. 162 454 vom 15/4. 1932, ausg. 1/9. 1933.)

SCHINDLER.

**Usines de Melle (Soc. An.)**, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung hochprozentigen Alkohols*. Um bei Anwendung der azeotrop. Methode je nach dem augenblicklichen Bedarf sowohl absol. Alkohol als auch 94%ig. Rektifizieralkohol herstellen zu können, ist eine näher beschriebene Ausbildung der üblichen Kolonnen vorgesehen. (F. P. 727 532 vom 16/11. 1931, ausg. 20/6. 1932; D. Prior. 17/11. 1930.)

SCHINDLER.

## XVI. Nahrungsmittel. Genußmittel. Futtermittel.

**A. Beckel**, *Anwendung der Großzahlforschung in der Lebensmittelchemie*. (Z. Unters. Lebensmittel 66. 158—77. Juli/Aug. 1933. Düsseldorf, Hygien. Inst.) GROSZFIELD.

**R. Heiss**, *Untersuchungen über den Kältebedarf und die ausgefrorenen Wassermengen beim schnellen und beim langsamen Gefrieren von Lebensmitteln*. Die für frisches Rindfleisch dilatometr. u. calorimetr. bestimmten bei verschiedenen Gefriertemp. u. -geschwindigkeiten ausgefrorenen W.-Mengen ergeben keinen Unterschied im Kältebedarf bei schnellem u. langsamem Gefrieren. Die eutekt. Temp. für Fleisch wird bei —62—65° gefunden. Die Unters.-Methode wird auch auf eine Reihe anderer Lebensmittel angewandt. (Z. ges. Kälte-Ind. 40. 97—104. 122—28. 144—46. Sept. 1933. Karlsruhe, T. H., Kältetechn. Inst.)

R. K. MÜLLER.

**Franz Bohner**, *Die Müllereichemie*. (Technik Ind. Schweizer Chemiker-Ztg. 16. 170—71. 30/9. 1933. Zürich.)

HAEVECKER.

**Hermann Ohler**, *Milchsäure in Fruchtsirupen*. Besprechung der Geschmacksverbesserung durch Milchsäurezusatz. (Oesterr. Spirituosen-Ztg. 32. Nr. 41. 3. 12/10. 1933. Coburg.)

GROSZFIELD.

**H. H. Buskirk, W. E. Bacon, D. Tourtellotte und M. S. Fine**, *Halbbarkeit von Vitamin C in gefrorenem Orangensaft bei längerer Aufbewahrung*. Der Vitamingeh. von ordnungsmäßig gefrorenem Saft unterscheidet sich nicht erheblich von dem des frischen. Bei —26,1° trat in 20 Monaten keine wesentliche Änderung im Geh. an Vitamin C ein. (Ind. Engng. Chem. 25. 808—10. Juli 1933. Battle Creek, Mich., General Foods Corp.)

GROSZFIELD.

**M. J. Gutmann**, *Allergische Erscheinungen durch Genußmittel und deren Beseitigung*. Auf den Genuß von Kaffee können sich Überempfindlichkeitserscheinungen zeigen. Kaffeempfindlichkeit ist von Coffeinempfindlichkeit zu unterscheiden. Gewisse Kaffeesorten werden auch von Kaffeüberempfindlichen gut vertragen. (Dtsch. med. Wschr. 59. 1429—31. 15/9. 1933. München.)

GROSZFIELD.

**P. W. Punnett**, *Die Zubereitung hängt oft vom Gefäß ab*. Erörterung der an Gefäße zur Bereitung von Kaffegetränk zu stellenden Ansprüche. Einflüsse auf Geschmack u. Klarheit des Kaffees. Ursachen von Metallgeschmack durch elektrolyt. Vorgänge. (Food Ind. 5. 405—07. Okt. 1933. New York, Columbia Univ.)

GROSZFIELD.

**F. Krauss, E. Kleucker und A. Kollath**, *Über den Coffeingehalt des Mate*. Bei Unters. nach GROSZFIELD u. STEINHOFF (C. 1931. II. 151) enthielten 11 Proben Mate 0,56—1,39, Matcholz 0,31% Coffein, identifiziert durch F. u. Misch-F. Vergleichende Verss. zur Coffeinbest. in gewöhnlichem u. coffeinfreiem Kaffee zeigten Überlegenheit des genannten Verf. gegenüber dem von LENDRICH-NOTTBOHM, UGLOW-SCHAPIRO u. dem der Bremer Coffein-Compagnie in Ausbeute u. Reinheit des Coffeins. Doch empfiehlt sich auch bei Mate u. Tee die Oxydation der Begleitstoffe mit KMnO<sub>4</sub> u. Paraffinzusatz wie bei Kaffee. (Z. Unters. Lebensmittel 66. 348—54. Sept. 1933.)

GROSZFIELD.

**F. E. Nottbohm und K. Philippi**, *Die Sonderstellung der Ziegenmilch und die Zusammensetzung des Ziegenblutes*. In den untersuchten 39 Proben (Analysen im Original) wurde gegenüber Kuhmilch nur der etwa doppelt so hohe Geh. an Cl als Unterschied gefunden. Ziegenblut unterscheidet sich von dem anderer Wiederkäuer durch hohen K-Geh. u. ist in bezug darauf zwischen dem von Schwein u. Schaf einzureihen. Die Aschenzus. des Bluteserums ist bei Rind, Schaf u. Ziege prakt. gleich. Ein vereinzelt beobachteter erhöhter Cl-Geh. im Serum deutet möglicherweise auf individuelle Einflüsse einzelner Ziegen u. bildet vielleicht eine Ursache für die Ziegen-

milchanämie. (Z. Unters. Lebensmittel **66**. 289—301. Sept. 1933. Hamburg, Hygien. Staatsinst.)

GROSZFELD.

**M. Seelemann** und **A. Hadenfeldt**, *Über weitere Befunde von Strept. pyogenes (Rosenbach) in der Milch*. Beschreibung eines vorübergehenden Zufallsbefundes von Strept. pyogenes ROSENBACH in einer Milchprobe u. eines Falles von Pyogenestrepptokokkenmastitis mit Störung des Allgemeinbefindens. (Z. Fleisch- u. Milchhyg. **44**. 25—27. 15/10. 1933. Kiel, Preuß. Vers.- u. Forschungsanst. f. Milchwirtschaft.) GD.

**F. Bertuzzi** und **J. Teitelbaum**, *Die Verwendung der Buttermilch zur Caseingewinnung*. Leicht filtrierbares, reines Casein wird besser als aus Buttermilch allein erhalten, wenn man gleiche Teile Magermilch u. frische Buttermilch mischt, auf 55° erhitzt u. mit 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10%ig) ansäuert. (Rev. Faç. Quim. ind. agric. **2**. Nr. 4. 149—51. 1932.)

R. K. MÜLLER.

**Kurt Dragendorff**, *Eileicitin und Pflanzenlecithin. Zur Frage ihrer Gleichartigkeit in physiologischer Beziehung*. Die Forderung von NOTTBOHM u. MAYER (C. 1933. I. 1700), Pflanzenlecithine als solche zu deklarieren, u. die von ihnen ausgesprochenen Bedenken gegen die unbeschränkte Verwendung von Pflanzenlecithin an Stelle von Eileicitin erscheinen Vf. begründet. (Chemiker-Ztg. **57**. 493—94. 24/6. 1933.) SCHÖNF.

**B. Peter**, **H. Thaler** und **K. Täufel**, *Zur Analytik der Pentosane*. Nach Darstellung der Fehlerhaftigkeit der Pentosanbest. durch Fällung des daraus durch Dest. mit HCl gebildeten Furfurols mittels Phloroglucin, bei der bei Ggw. von Hexosen das entstehende u. übergehende Oxymethylfurfurol mitgefällt wird, zeigen Vf., daß eine Fällung des Furfurols als Furfuralbarbitursäure von Oxymethylfurfurol nicht beeinflusst wird; dessen Fällung tritt erst bei hohen prakt. nicht erreichten Konz. ein. Angabe einer Arbeitsvorschrift. Bei Ggw. von Galaktose oder Mannose bzw. von Verb. daraus wird die Furfurolausbeute beeinträchtigt; als Ursache wird Furfurolverbrauch durch Huminstoffbdg. angenommen. Zum Übertreiben des Furfurols ist eine Destillatmenge von 210 ccm in 70 Min. (statt bisher 400 ccm) ausreichend. Vorgeschlagen wird, bei Lebensmitteln nicht mehr den Pentosengeh., sondern den gefundenen Furfurolwert ohne Umrechnung, weil zuverlässiger, anzugeben. (Z. Unters. Lebensmittel **66**. 143—57. Juli/Aug. 1933. München, Deutsche Forschungsanst. f. Lebensmittelchemie.)

GROSZFELD.

**G. Sessous** und **M. Rohweder**, *Methodische Versuche über Trockensubstanzbestimmungen in kohlehydratreichen, breiigen Stoffen (z. B. Rüben, Kartoffeln, Cichorien)*. Trockensubstanzbest., wobei die breiige M. mit Sand oder Brennspritus vermischt wurde, um die bei der Verkrustung entstehenden W.-Einschlüsse zu vermeiden. Der Zusatz von Brennspritus bewirkt, daß bei der Trocknung eine völlig poröse Trocken-M. entsteht, die keinerlei Feuchtigkeitsmengen einschließt. (Wiss. Arch. Landwirtschaft. Abt. A. Arch. Pflanzenbau **10**. 191—202. 15/5. 1933. Gießen, Inst. f. Pflanzenbau u. Pflanzenzüchtung.)

W. SCHULTZE.

**F. E. Nottbohm**, *Untersuchungsverfahren für Milchdauerwaren*. (Vgl. C. 1931. II. 3056.) Arbeitsvorschriften für Fettbest. in ungezuckerten u. gezuckerten Milchdauerwaren. (Z. Unters. Lebensmittel **66**. 254. Juli/Aug. 1933. Hamburg.) GD.

**J. Ruffy**, *Konservierung von Milchproben für die Gefrierpunktbestimmung mit gefärbter Quecksilberchloridlösung*. Am besten eignet sich Lsg. von 3 g HgCl<sub>2</sub> u. 0,1 g Lichtgrün in 100 ccm, von der 1 ccm auf 300 ccm Milch zugefügt wird. Herst. des Reagens durch getrennte Lsg. der Stoffe u. Mischung der Lsgg. Die konservierende Wrkg. wird gezeigt; erst nach 4 × 24 Stdn. trat Gerinnung der Milch ein. (Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **24**. 245—46. 1933. Bern, Eidgen. Gesundheitsamt.) GD.

**Jean Mayor**, Schweiz, *Herstellung von Nährmehl*. Man röstet die Keime von Getreidekörnern bei etwa 100°, um nicht das darin enthaltene Vitamin B zu zerstören, worauf sie mit den zerriebenen Kernen derselben Getreideart oder mehrerer anderer Arten vermischt werden. Vor dem Rösten können die Keime mit NaCl vermischt werden. Zwecks Bldg. des Vitamins D können sie noch mit ultraviolettem Licht bestrahlt werden. (F. P. **752 261** vom 11/3. 1933, ausg. 20/9. 1933. Schweiz. Prior. 19/9. 1932.)

SCHÜTZ.

**Oberphos Co.**, übert. von: **Edward Hyatt Wight**, Baltimore, *Backpulver*. Phosphorsäure u. Kalk werden in solchen Mengen zur Rk. gebracht, daß nur Monocalciumphosphat entsteht. Dieses Prod. wird getrocknet u. mit den üblichen Backpulverbestandteilen gemischt. (A. P. **1 926 572** vom 8/8. 1931, ausg. 12/9. 1933.) SCHINDLER.

**Victor Douglas Heimann**, Australien, *Flüssige Würze für Genussmittel*. Die Fl. besteht aus äth. Ölen, z. B. von *Mandeln, Lorbeer, Gewürznelke, Cardamon, Ingwer, Majoran, Salbei, Thymian, Pfeffer, Piment* oder Derivv. dieser Öle in einer Lsg. von *Eg.*; die Fl. wird beim Gebrauch mit *W.* oder *Essig* verd. (E. P. 398 302 vom 6/6. 1932, ausg. 5/10. 1933.) SCHÜTZ.

**Coffex A.-G.**, Neuhausen b. Schaffhausen, *Coffeinfreier und veredelter Kaffee*. Man verwendet als *Extraktionsmittel trans-Dichloräthylen (CHCl:CHCl)*. Der Kaffee kann vor der Extraktion im offenen Gefäß erhitzt werden. (Schwz. P. 162 725 vom 21/10. 1932, ausg. 1/9. 1933. F. Prior. 27/10. 1931.) SCHÜTZ.

**Josef Scherer**, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Hüllen für Würstwaren*. Um Verluste an Hüllen u. Würstmasse zu vermeiden, werden die Enden der Würsthüllen, insbesondere von Kunstdärmen — jedoch ist das Verf. auch auf Naturdarm anwendbar — durch Verkleben, z. B. mittels eines Lösungsm., wie Aceton, oder durch Vernähen so verschlossen, daß kein Zipfel entsteht. Zur völligen Abdichtung des Darmendes wird dieses anschließend noch mit Hämoglobin behandelt. (Schwz. P. 161 831 vom 16/3. 1932, ausg. 1/8. 1933.) JÜLICHER.

**Magda Karlsson**, Hamburg, *Herstellung eines organischen Materials mit hohem Eiweißgehalt aus Fisch oder Fleisch*. Der Rohstoff wird in ein *W.-Bad* von gewöhnlicher Temp. gebracht u. der Einw. von Saccharomyccen ausgesetzt, worauf das erhaltene Prod. gewaschen, gepreßt u. bei ca. 20° getrocknet wird. (N. P. 51 358 vom 25/10. 1929, ausg. 22/8. 1932.) DREWS.

**Hjalmar Minde**, Molde, *Halbbares Nahrungsmittel aus Fischfleisch*. Das Fischfleisch wird mit vegetabil. oder animal. Nahrungsmitteln, z. B. durch Mahlen, zusammengegarbeitet. Man verwendet z. B. gedämpfte oder gekochte Kartoffeln, Mehl oder andere geeignete, Stärke enthaltende Materialien, denen man gegebenenfalls geschmackändernde oder geschmackverbessernde Mittel zusetzen kann. Die erhaltene teigartige M. wird zu Strängen oder Röhren geformt oder in teilbare Platten gewalzt. Anschließend folgt Trocknen. Der Geh. der teigartigen M. an Fisch soll ca. 70—90% betragen. Das Fischmaterial wird ohne vorherige Abtrennung der Gräten zermahlen. Die Trocknung des Endprod. erfolgt in einem Luftstrom von ca. 20° u. ist in ca. 2 Tagen beendet. (Hierzu vgl. N. P. 48338; C. 1933. I. 152.) (N. P. 51 393 vom 30/5. 1929, ausg. 29/8. 1932.) DREWS.

**Howe Packing Comp. Inc.**, New Orleans, übert. von: **Donald W. Howe**, Biloxi, *Verfahren zur Behandlung von Krustentieren zwecks Vermeidung von Verfärbungen*. Krabbenfleisch wird zunächst ca. 20 Min. mit einer h. 1%ig. Citronensäurelg. u. dann mit einer kochenden 1/2%ig. Lsg. der gleichen Säure die gleiche Zeit behandelt. Dann wird schnell gekühlt u. in Dosen verpackt. Weitere, die Verfärbung verhindernde Mittel sind z. B. Phosphor-, Wein-, Malon-, Essig-, Milchsäure, Zucker, pflanzliche u. Mineralöle u. Oxydationsmittel. (A. P. 1 927 123 vom 8/3. 1929, ausg. 19/9. 1933.) JÜLICHER.

**Hanseatische Mühlenwerke A.-G.**, Hamburg, *Herstellung konzentrierter Milchprodukte, z. B. Milchpulver, kondensierter Milch*. Man setzt der Milch vor oder während des Eindickens oder Zerstäubens *Lecithin*, gegebenenfalls in Form einer Emulsion zu. (E. P. 398 329 vom 5/8. 1932, ausg. 5/10. 1933. D. Prior. 12/1. 1932.) SCHÜTZ.

[russ.] **Georgi Ssergejewitsch Inichow**, Biochemie der Milch. Moskau-Leningrad: Snahtschisdat 1933. (II, 158 S.) 3 Rbl.

## XVII. Fette. Wachse. Wasch- u. Reinigungsmittel.

**Hermann Meyer**, *Berechnung einer Raffinationsanlage für Saatöle*. Berechnung der App.-Größe u. des Dampf- u. Kühlwasserbedarfs bei der Raffination. (Chem. Apparatur 20. 113—15. 25/7. 1933.) SCHÖNFELD.

**Ad. Grün**, *Bemerkung über die Synthese von Wachs aus Paraffin*. Nicht DUBOWITZ, wie STRAUSS (C. 1933. II. 2475) angibt, sondern Vf. in Gemeinschaft mit ULBRICH u. WIRTH hat als erster eine Erklärung für die Bldg. von Wachsen aus KW-stoffen bei der Behandlung mit O gegeben. (Angew. Chem. 46. 566. 2/9. 1933.) W. WOLFF.

**R. Strauß**, *Entgegnung zur „Bemerkung über die Synthese von Wachs aus Paraffin“ von Ad. Grün*. Bestätigung vorst. Angaben. (Angew. Chem. 46. 566. 2/9. 1933.) W. WFF.

**J. Gollan, P. J. Bueno und M. Silvestrini**, *Fettstoff- und Feuchtigkeitsbestimmung in den Ölsamen*. Da bei der üblichen Methode der Fettbest. in Ölsamen (Lein- oder

Rübsamen) die Fettverluste bei der Mahlung u. Aufbewahrung relativ hoch sind u. die Extraktion viel Zeit u. Wartung erfordert, untersuchen Vff. eine Durchschnittprobe von ca. 1 g durch Auspressen der ganzen Samen in Mischung mit Sand von ca. 1 mm Teilchengröße, Ablösen mit Ä., Filtrieren u. Stehenlassen des Rückstandes mit Ä. in einem Extraktionsröhrchen (160 mm langes, 12 mm weites Rohr, an das unten ein enges Rohr U-förmig mit einem Winkel von 20° angeschmolzen ist, das weiter oben eine Erweiterung besitzt). Der Ä. wird einmal erneuert, das gesamte Extraktgemisch bei 50° vom Ä. befreit u. nach Trocknen bei 105° gewogen. Zur Best. des W.-Geh. wird der Ölsamen ebenfalls mit Sand gemischt ausgepreßt, das gepreßte u. das mit Ä. abgewaschene Öl in einem gewogenen Gefäß gesammelt, der Ä. abgedampft u. bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. (Rev. Fac. Quim. ind. agric. 2. Nr. 4. 152—55. 1932. Santa Fe.)

R. K. MÜLLER.

**Ludwig Rosenstein und Walter Jacob Hund**, San Francisco, V. St. A., *Reinigung von pflanzlichen und tierischen Ölen*. Nachdem der Gesamtgeh. an freier Fettsäure im Öl ermittelt worden ist, wird eine bestimmte Menge der Fettsäuren, d. h. so viel, daß der Verteilungskoeff. der Säuren in den beiden Phasen Öl:fl. NH<sub>3</sub> etwas über 1 liegt, abdest. u. die restlichen Verunreinigungen mittels fl. NH<sub>3</sub> u./oder ein oder mehreren Alkylaminen extrahiert. (F. P. 742 958 vom 19/9. 1932, ausg. 21/3. 1933. A. Prior. 22/9. 1931. E. P. 387 962 vom 20/9. 1932, ausg. 9/3. 1933. A. Prior. 22/9. 1931.)

ENGEROFF.

**Eugène Delauney**, Frankreich, *Neutralisation von Fettstoffen*, dad. gek., daß die fl. Fettstoffe mit einer wss. Lsg. eines organ. Amins, z. B. Äthanol-, Diäthanol- oder Triäthanolamin im Überschuß versetzt werden. Die sich bildende Emulsion wird durch Erwärmung, gegebenenfalls unter Zugabe von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder NaCl, zerstört, das durch Dekantation gewonnene u. gewaschene Öl durch indirekten Dampf bei vermindertem Druck getrocknet. Die abgetrennten aminhaltigen Wässer werden mit gebranntem Kalk oder Mg(OH)<sub>2</sub> vermischt, die sich bildende unl. Seife abfiltriert u. das Amin durch Verdampfung, Dest. u. dgl. zurückgewonnen. Aus der Seife werden die Fettsäuren durch Zers. mit Säure zurückerhalten. (F. P. 739 696 vom 28/6. 1932, ausg. 18/1. 1933.)

ENGEROFF.

**Carl von Känel**, Bern, *Verfahren zur Herstellung eines Extraktes zum Färben von Kuhbutter, Margarine und anderen Speisefetten, Fetten und Ölen aus Annattosamen*, dad. gek., daß man intakte Annattosamen unter Erwärmen mit fettem Senföl extrahiert, den Extrakt mit Curcumawurzel nuanciert u. nach beendeter Extraktion filtriert. (Schwz. P. 162 130 vom 12/7. 1932, ausg. 16/8. 1933.)

JÜLICHER.

**Hanseatische Mühlenwerke A.-G.**, Hamburg, *Verfahren zur Veredlung von Speisefetten*, gek. durch die Verwendung geringer Mengen von durch Halogen teilweise abgesätt. Phosphatiden. Zweckmäßig wird ein Präparat mit höchstens 10 bis 20% Brom- oder Jodgeh. verwendet. Das Präparat zeigt noch die typ. Phosphatideig. u. wirkt gleichzeitig konservierend, so daß andere Konservierungsmittel für Margarine o. dgl. ganz oder teilweise entbehrt werden können. (D. R. P. 585 972 Kl. 53h vom 17/8. 1932, ausg. 13/10. 1933.)

JÜLICHER.

**A. I. Root Co.**, Medina, Ohio, V. St. A., *Wachskerze mit Hohlräumen und Verfahren zu ihrer Herstellung*. Die Wachskerze ist 1. dad. gek., daß der am Docht liegende Teil des Kerzenkörpers auf der ganzen Länge der Kerze aus einer Vielzahl kleiner, unmittelbar um den Docht u. radial in verschiedenem Abstand von ihm liegender Luftzellen oder Hohlräume besteht u. von einem homogenen Wachsmantel umgeben ist. — 2. Verf. zur Herst. der Wachskerze nach 1, dad. gek., daß eine zweckmäßig in Honigwabenform gewellte dünne Wachstafel dicht aufgerollt wird. — 3. dad. gek., daß um den Docht eine einzige, teils gewellte, teils glatte Wachstafel aufgerollt wird. (D. R. P. 585 288 Kl. 23f vom 3/2. 1932, ausg. 4/10. 1933.)

ENGEROFF.

**Carbo-Norit-Union-Verwaltungs-Ges. m. b. H.**, Deutschland, *Trockenreinigung von Textilien*. Zur vollständigeren Rückgewinnung der als Reinigungsmittel verwendeten Lösungsm. wird die gesamte Anlage einschließlich der Dest.-Apparatur für das gebrauchte Lösungsm. durch eine Absorptionsfl. oder ein Adsorptionsmittel, wie Silicagel, akt. Kohle, entlüftet. Entsprechende Anlagen werden durch schemat. Zeichnungen näher veranschaulicht. (F. P. 745 679 vom 4/2. 1932, ausg. 15/5. 1933.)

R. HERBST.

**De Laval Separator Co.**, New York, übert. von: **Robert G. Walker**, New York, V. St. A., *Reinigung der bei der Trockenreinigung von Textilien gebrauchten Lösungsm.*

*mittel*. Dieselben werden kontinuierlich mit entfärbenden Mitteln, wie akt. Kohle, oder bzw. u. einer alkal. Lsg. behandelt, wonach ein Teil abgezweigt u. dest. wird, während der andere Teil zentrifugiert u. sodann mit dem dest. Teil der erneuten Verwendung zugeführt wird. Einzelheiten des Verf. werden an Hand einer Zeichnung der Apparatur erläutert. (A. P. 1 919 644 vom 13/1. 1930, ausg. 25/7. 1933.) R. HE.

**Comp. Générale des Industries Textiles** und **Elisée Charles Duhamel**, Roubaix, Frankreich, *Wiederbrauchbarmachen von Waschflüssigkeiten*, die zum Waschen von Textilstoffen, insbesondere von Wolle, gedient haben, dad. gek., daß man diese Waschfl. der Einw. eines Vakuums aussetzt. Die in der Fl. vorhandenen Gasblaschen, die bekanntlich Schmutzteilen an sich fesseln u. somit ihre Dispergierung begünstigen, werden dabei entweichen u. die Schmutzteilen freigeben. Das Verf. wird an Hand von schemat. Zeichnungen geeigneter Anlagen namentlich bezüglich der Wasche von *Rohwolle* näher erläutert u. das Schutzbegehren in einigen Unteransprüchen auf spezielle Fälle gerichtet. (D. R. P. 584 830 Kl. 76a vom 27/9. 1931, ausg. 27/9. 1933. F. Prior. 7/4. 1931.) R. HERBST.

**Chemische Fabrik Budenheim Akt.-Ges.**, Mainz, *Spül-, Entfettungs- und Reinigungsmittel*, dad. gek., daß es aus überwiegenden Mengen von alkal. reagierendem Alkaliphosphat mit solchen Mengen von Sn-Verbb. besteht, daß eine durch Auflösen des Mittels in W. erhaltene wss. Gebrauchslsg. alkaliempfindliche Metalle nicht angreift. Als Sn-Verbb. sind genannt SnCl<sub>2</sub> u. Sn-Phosphat. 750 kg calciniertes Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> werden mit 250 kg SnCl<sub>2</sub> trocken vermischt. Eine aus diesem Gemisch hergestellte 5%<sub>ig</sub>. Lsg. ist an Sn-Phosphat gesätt. Sie greift Sn oder Al oder deren Legierungen nicht an. Vgl. Schwz. P. 159 626; C. 1933. II. 1448. (Schwz. P. 161 275 vom 19/11. 1931, ausg. 1/7. 1933. D. Prior. 1/12. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Soc. Française des Produits Glassor**, Frankreich, *Reinigungsmittel* für Gegenstände u. Stoffe aller Art, wie Leder- u. Metallwaren, Lack- u. Farbanstriche, Papierwaren u. a., bestehend aus 20 l W., 2 kg NaOH u. 50 g Na<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> u. Farbstoff. (F. P. 750 121 vom 25/7. 1932, ausg. 5/8. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Hans Ekjord** und **G. Horstmann**, Oslo, *Reinigungsmasse für Tapeten, Dach- und Wandflächen, Gemälde usw.* Die M. enthält als Grundbestandteil Mehl u. W., wozu Zusätze von Kochsalz u. geringen Mengen von Salz- u. Carbonsäure nebst Schwerpetroleum u. Methylorange kommen. Beispiel: 33,3% Mehl, 46% W., 17% NaCl, 2,7% Schwerpetroleum, 0,5% Salzsäure, 0,2% Carbonsäure, 0,3% Methylorange. (N. P. 50 662 vom 26/3. 1931, ausg. 18/4. 1932.) DREWS.

**Alexander Arnesen**, Oslo, *Entfernen von Deckschichten, Anstrichen, Feltschichten o. dgl.* durch Behandlung mit Ätzalkalien, dad. gek., daß die Ätzalkalilsgg. unter Druck, in w. Zustand u. mit solcher Konz. aufgesprüht werden, daß sich beim Abkühlen auf der zu reinigenden Oberfläche eine feste Haut bildet, worauf die Oberfläche mit W. oder mit Dampf unter Druck behandelt wird. (N. P. 50 744 vom 8/2. 1929, ausg. 25/4. 1932.) DREWS.

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

**L. M. Boyd**, *Behandlung von Strümpfen mit Effektfäden*. Besprochen wird die Behandlung von reinseidenen Strümpfen mit Effektfäden aus *Acetatseide* oder *immunisierter Baumwolle*. Die letztere ist weit leichter zu behandeln als Acetatseide. Matte Seide ist wiederum leichter, vor allem bei höheren Temp., zu behandeln als hochglänzende. Beim Entbasten der Naturseide ist Alkali peinlichst zu vermeiden, sogar die geringen zur W.-Reinigung dienenden Mengen. Man benutzt neutrale Seife oder besser neutrale Abkochöle, die Temp. beträgt 210° F. Man färbt ohne Alkali bei 205 bis 210° F mit recht viel Glaubersalz u. spült bei 85° F. Die sorgfältig von Fett u. Seife befreite Ware wird bei 85—90° F mit Appreturmitteln behandelt; zum Entglänzen nimmt man Salze von Ba, Zn, Al, Ca u. Ti, auch kolloidale Talke, Kaoline usw. Als wasserabstoßende Mittel nimmt man Wachse, Harze u. Metallseifen, als Füllmittel Leime, Gelatine, Stärke u. Gummisorten. Als Weichmachungsmittel dienen Ricinusölsulfosäuren u. sulfonierte Olivenöle. Das Schleudern erfolgt sofort nach der Appretur u. darf weder zu weit noch zu schwach ausgeführt werden. Alle Rezepte für Acetatseide sind ohne weiteres für immunisierte Baumwolle anwendbar. (Amer. Dyestuff Reporter 22. 569—71. 25/9. 1933.) FRIEDEMANN.

**Walter Neumann**, *Über die Schädigung der Baumwollfaser durch Salze*. (Vgl.

C. 1933. I. 3820.)  $MgSO_4$ -Lsgg. ergaben die geringsten Schädigungen,  $MgCl_2$ -Lsgg. bedeutend größere,  $CaCl_2$ -Lsgg. mit bis 40 g Salz in 100 g Fl. dazwischen liegende. Höchstkonz. oder übersätt.  $CaCl_2$ -Lsgg. ergaben noch bedeutend höhere Festigkeitsabnahmen als  $MgCl_2$ . (Melliands Textilber. 14. 497—500. Okt. 1933. Reichenberg.)

SÜVERN.

Raffaele Riso, *Rosshaargewebe*. Kurze Übersicht. (Boll. Reparto Fibre tessili vegetali 4. 176—77. 1932.)

HELLREGEL.

Fr. Klein, *Holzschutzfragen in der Landwirtschaft*. Es wird die Anwendungsmöglichkeit des Imprägniersalzgemisches „Thanalith U“ u. des Wolmansalzes besprochen. (Kunstdünger u. Leim 30. 146—47. Mai 1933.)

W. SCHULTZE.

F. A. Simmonds, *Der capillare Aufstieg von Wasser in Faserstoffblättern und seine möglichen Anwendungen*. Die Beziehungen zwischen Zeit u. Steighöhe beim capillaren Aufstieg von W. in Zellstoffpappen werden mathemat. abgeleitet. Das Verhältnis der Werte für die Maschinenrichtung u. die Richtung senkrecht dazu kann als Maßstab für die Gleichmäßigkeit der Blattbildg. dienen. Das Maß der Quellung der Cellulose kann vielleicht aufschlußreich für die Mahlung sein. (Paper Trade J. 97. Nr. 10. 40—42. 7/9. 1933.)

FRIEDEMANN.

Erik Hägglund und G. Schollin-Borg, *Untersuchungen über den Einfluß des Zusatzes von Schwarzlauge bei der Sulfatzellstoffkochung*. Die Auslösungsgeschwindigkeit bei der Sulfatzellstoffkochung von Fichtenholzspänen bei konstantem Alkaliverhältnis, Sulfdigeh. u. gleicher Alkalikonz. u. Höchsttemp. wird durch Zusatz von Schwarzlauge zur Kochfl. im Beginn der Kochung etwas erhöht; später erfolgt jedoch die Auslg. mit reiner Weißlauge rascher, derart, daß im Gesamteffekt die Kochzeit zur Erreichung von defibrierbarem Stoff dieselbe ist. Kiefernholz zeigt nur unbedeutende Unterschiede in der Rk.-Geschwindigkeit bei der Kochung mit Weißlauge oder mit einer 50% Schwarzlauge enthaltenden Lauge. Mit steigendem Zusatz von Schwarzlauge verschlechtert sich die Farbe der Zellstoffe, der Knotengeh. steigt wenig für Fichte, etwas mehr für Kiefer. Ausbeute für Kiefer geringer, Ligningeh. etwas, Knotengeh. bedeutend größer als für Fichte, Schwarzlaugezusatz bis zu 50% beeinflußt die Höchstausbeute an defibrierbarem Stoff, den Ligningeh. in Zellstoffen von derselben Ausbeute u. die Festigkeit der Stoffe nicht. Vermehrung des Sulfdigeh. der Lauge von ca. 16 zu 29% bewirkt einen erheblichen Anstieg der Falzzahl, aber keine Erhöhung, sondern eher eine geringe Erniedrigung der Reißlänge. (Papierfabrikant 30. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. Ingenieure 359—63. 1932. Pappers-Trävarutidskr. Finland 1932. 368—72. Stockholm, Techn. Hochsch.) KRÜ.

F. W. Klingstedt, *Über die Einwirkung der Abwässer der Zellstoffindustrie auf die Fischerei*. Als schädlich wirkende Verunreinigung in den Abwässern der Zellstoffindustrie wird vor allem die Harzseife angesehen u. eine Methode erwähnt, durch welche man kleine Harzmengen im W. sehr einfach u. einigermaßen quantitativ nachweisen kann. Diese colorimetr. Methode gründet sich auf die Rk. zwischen Harz u. Chlorsulfonsäure, welche eine starke u. ziemlich beständige Violettfärbung erzeugt. Die Harzseife kann unter Umständen sehr starke Schaumbildg. im Flußwasser veranlassen u. beträchtlichen Schaden auf die Lachsfischerei anstellen. (Pappers-Trävarutidskr. Finland 1933. 616—21. 31/8. Åbo Akademi, Turku.)

ROUTALA.

Shin-ichiro Hase, *Untersuchungen über das Spinnen von Viscoseseide*. VIII. *Einige die Koagulationsgeschwindigkeit beeinflussende Faktoren*. (VII. vgl. C. 1933. I. 1543.) Die Koagulationsgeschwindigkeit wird im allgemeinen mit fortschreitender Viscosereifung rascher, neigt zur Verlangsamung mit wachsender Spinnengeschwindigkeit (Effekt relativ klein), steigt mit der Fadenzahl u. beträchtlich mit der  $H_2SO_4$ -Konz. im Fällbad u. nimmt mit wachsendem  $Na_2SO_4$ -Geh. des Fällbades etwas ab. (J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] 35. 392—93 B. 1932.)

KRÜGER.

Shin-ichiro Hase, *Untersuchungen über das Spinnen von Viscoseseide*. IX. *Über die Reaktion während der Reife der Kuchen*. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Änderung des Gesamt- u. Nebenprod.- u. Xanthat-J des Kuchens während der Reife ermittelt. Zur Darst. des „Gesamt-J“ (cem 0,1-n. J-Lsg., verbraucht durch  $X_2S$ ,  $SO_2$  u. Cellulosexanthate u. ihre intermediären Zersetzungsprodd.) wird der Kuchen in konz. Na-Acetatlg., die vorher mit 0,1-n. J-Lsg. versetzt worden ist, eingeweicht u. nach 15 Min. das überschüssige J zurücktitriert. Zur Best. des „Nebenprod.-J“ (cem 0,1-n. J-Lsg. verbraucht durch  $SO_2$  u.  $H_2S$ ) wird der Kuchen 15 Min. in mit 1-n.  $H_2SO_4$  angesäuertes W. eingelegt, 0,1-n. J-Lsg. zugesetzt u. das überschüssige J nach 15 Min. zurücktitriert. „Xanthat-J“ = J-Verbrauch durch Cellulosexanthogenate u.

ihre intermediären Zers.-Prodd. Xanthat-J = Gesamt-J = Nebenprod.-J. Das Gesamt-J nimmt unmittelbar nach dem Spinnen merklich, dann immer langsamer ab u. wird nach 3 Stdn. fast konstant. Im allgemeinen weist der Kuchen noch mehr oder weniger Xanthat-J auf, dessen Menge mit steigendem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Geh. abnimmt; es erfolgt langsame Zers., deren Geschwindigkeit mit sinkender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konz. fällt. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 393 B. 1932.) KRÜGER.

**Shin-ichiro Hase**, *Untersuchungen über das Spinnen von Viscoseseide. X. Über die Zusammensetzung der Fällbadflüssigkeit in Berührung mit einem feinen Viscosestrom.* (IX. vgl. vorst. Ref.) Beim Bobinenverf. ohne obere Badfl. ändert sich die Beziehung zwischen der Zus. des Fällbades u. der Zus. der nach dem Spinnen am Faden haftenden Fl. mit der Zus. des Fällbades; die Konz. der anhaftenden Fl. nimmt bei gleicher Denierzahl mit der Anzahl der Fäden zu; die Konz. der anhaftenden Fl., insbesondere H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, steigt mit der Spannung, der der Faden beim Aufwickeln unterworfen ist. Beim Zentrifugenverf. fällt die Konz. des am Kuchen haftenden Spinnbades mit steigender Denierzahl des Fadens u. steigt mit der Spinnengeschwindigkeit.

XI. *Über die Theorie der Koagulation.* Die Diffusion von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in das Gel wird durch Stoffe, die das Gel dehydratisieren, gehindert. Die dehydratisierende Wrkg. der Sulfate scheint in der Reihenfolge: Mg < Na < NH<sub>4</sub> < Zn zuzunehmen. Bei ZnSO<sub>4</sub>-haltigen Fällbädern besteht der Film hauptsächlich aus Zn-Cellulosexanthogenat, ZnCS<sub>3</sub>, ZnS u. a. scheinen um den Viscosestrom gebildet zu werden. Der Film ist elast. u. verhindert Dehydratisierung, Zers. u. Regeneration des Viscosegels. Die Form der Fadenquerschnitte in verschiedenen Fällbädern wird zurückgeführt auf die Deformation zunächst gebildeter radialer Zahnung an ihren schwachen Punkten. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 458 B—59 B. 1932.) KRÜGER.

**J. Braconnot**, *Bleichen und Färben von Viscoseschappe.* Das Entfetten mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Fettsäurealkulfonat, das Bleichen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder NaOCl, das Färben mit lichtechten direkten Farbstoffen u. das Bleivieren u. Griffigmachen ist erläutert. (Rev. univ. Soies et Soies artific. 8. 753—57. Sept. 1933.) SÜVERN.

**A. Bahls**, *Kunststoffe in Erzeugung und Verarbeitung.* Angaben über Cellulose. (Gelatine, Leim, Klebstoffe 1. 183—86. Sept. 1933.) W. WOLFF.

**Felix Fritz**, *Linoleum ohne Trockenhausbehandlung.* Beschreibung der Herst. von Hartlinoleum sowie der Schwierigkeiten, die beim Trocknen von Linoleum in Rollenform zu überwinden sind. (Kunststoffe 23. 234—35. Okt. 1933. Eltville a. Rh.) W. WOLFF.

**W. Krieg und H. Pflug**, *Über einige Methoden zur Prüfung von Holzkonservierungsmitteln.* (Vgl. C. 1932. II. 3333.) Zur Unters. der korrodierenden Wrkg. von Imprägnierungsfl. auf Metalle werden Siemens-Martin-Flußeisenbleche mit einer Oberfläche von 36 qcm mittels Glashaken in 270 cm der Fl. eingehängt; nach Ablauf der Versuchszeit werden die Bleche abgespült, abgeburstet u. mit elektrolyt. nascierendem H<sub>2</sub> bis zur Gewichtskonstanz gereinigt. — Für die Best. der *Auslaugbarkeit von Imprägnierstoffen* aus getränktem Holz werden drei Methoden vorgeschlagen: 1. Tränkung von 50 g Sägemehl mit 100 cm Imprägnierfl., Trocknung u. Auslaugung mit 10 × 50 cm W. auf der Nutsche (Ermittlung des maximalen Auslaugeverlustes); 2. Tränkung eines Klotzes von ca. 100 g, Trocknung, Zerkleinerung auf Streichholzgröße u. Schütteln mit je 600 cm W. während 1, 2, 4, 8 u. wieder 8 Stdn. (Ermittlung der Auslaugungsgeschwindigkeit); 3. Tränkung einer Reihe von Klötzchen (5 × 2,5 × 1,5 cm) mit ansteigender Konz. des Imprägnierstoffes, Trocknung, erschöpfende Auslaugung u. biolog. Prüfung des Angriffes durch holzerstörende Pilze. Die letztgenannte Methode heben Vff. als besonders wichtig u. nötig hervor. (Chemiker-Ztg. 57. 773—74. 794—95. 7/10. 1933. Berlin, Lab. f. Holzkonservierung der Rütgerswerke A.-G.) R. K. MÜLLER.

—, *Methoden zur Untersuchung von Transparentpapieren. I. Chemische Untersuchungen.* Es wird eine ausführliche Liste über alle größeren derzeitigen Fabriken transparenter Folien gegeben. — Zur Unterscheidung von Filmen aus Viscose, Cu-Cellulose, Acetylcellulose, Nitrocellulose u. Gelatine dient zunächst die Brennprobe. Zur weiteren Identifizierung behandelt man die Proben mit 1. ZnCl<sub>2</sub>-J-Lsg., wodurch Viscose u. Cu-Cellulose blauviolett, Acetylcellulose gelb, Gelatine gelbbraun gefärbt werden; 2. Diphenylaminsulfatlsg., durch die nur Nitrocellulose blau bis blaurot angefärbt wird; 3. einer Lsg. von Rhodamin B extra u. Diaminreinblau FF, mit deren Hilfe Viscose von Cu-Cellulose durch ihre violettrosa bis blauviolett bzw. rein blaue Färbung unterschieden werden können. (Brit. Plastics moulded Products Trader 5. 114. 126. Aug. 1933.) W. WOLFF.

—, *Methoden zur Untersuchung von Transparentpapieren*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Zur Feststellung des Ursprungs einer bestimmten Transparentfolie wird zunächst nach den l. c. mitgeteilten Verff. das Material ermittelt, aus dem die Probe besteht. Darauf untersucht man ihre Oberflächenstruktur, indem man Licht durch den Film auf eine weiße Fläche fallen läßt u. das auf diese Weise entstehende Schattenbild mit dem bekannter Muster vergleicht. — Eine Reihe von Photographien zeigt die Schattenbilder der bekanntesten Fabrikate. — Bei lackierten Filmen ist der Überzug durch geeignete Lösungsm. vorher zu entfernen. (Brit. Plastics moulded Products Trader 5. 146—48.) W. WOLFF.

**René Meunier**, Lessines, Belgien, *Hilfsmittel für die Textilbehandlung*. Fette oder verseifbare Öle werden mit einem geeigneten Lösungsm., wie Bzl., Terpentinöl, Chlorkohlenwasserstoffen, Aceton, vermischt u. die Mischung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zwecks Sulfonierung behandelt; alsdann wird mit Alkali neutralisiert u. schließlich mit einer Lsg. von Alkalihydroxyd in Alkohol bei einer 60—70° nicht übersteigenden Temp. verseift. Z. B. wird eine Lsg. aus 52 Teilen *Ricinusöl*, 15 Teilen Bzl., 1,5 Teilen Terpentinöl u. 0,5 Teilen Amylacetat unterhalb 35° mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 56° Bé in einer Menge von 25—50% des Gewichts des Öles behandelt; es wird 6 Stdn. gerührt u. dann noch 10—12 Stdn. stehen gelassen. Die untere wss. Schicht wird abgezogen u. die obere ölige mit Soda neutralisiert. Anschließend erfolgt Verseifung durch Behandeln mit einer Mischung von Kalilauge von 50° Bé u. Alkohol im Verhältnis von 18—19 Teilen KOH zu 13 Teilen Alkohol bei 60—70°. Die erhaltene Mischung erhöht beispielsweise die Wrkg. von Bleich- u. Färbebädern u. eignet sich zur Verwendung beim *Entschlichten* u. *Reinigen von Wolle*. (E. P. 394 843 vom 19/9. 1932, ausg. 27/7. 1933.) R. HERBST.

**American Bemberg Corp.**, New York, übert. von: **Franz Hoelkeskamp**, Wuppertal, Barmen, *Verfahren zur Herstellung von Beschwerungsmitteln für Textilstoffe, insbesondere Kunstseide*, dad. gek., daß man ammoniakal. Schwermetallsalzlsgg. mit Lsgg. von Alkalisalzen von Hydroxyden, die zur Salzbdg. befähigt sind, wie Al-, Zn- oder Sn-Hydroxyd, umsetzt. — Beispiel: 240 g Ni-Sulfat werden in 932 ccm einer 14—15%ig. Ammoniaklsg. gel. u. 680 ccm einer Na-Aluminatlsg., enthaltend 68 g NaOH u. 2,5 g Al, unter Rühren hinzugesetzt. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:

$$\text{NiSO}_4 + 6\text{NH}_3 = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 \cdot 3[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 + 2\text{Na}_2\text{AlO}_3 =$$

$$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3(\text{AlO}_3)_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$$

In analoger Weise erfolgt die Herst. von [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>(AlO<sub>3</sub>), [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>ZnO<sub>2</sub>, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>SnO<sub>3</sub>. Die Verbb. werden direkt aus der Rk.-Lsg. oder auch nach Filtration zum Beschweren der Gewebe verwendet, die gleichzeitig wasserdicht werden. Die aus der Rk.-Lsg. auf die Faser gelangten Alkalisulfate können gegebenenfalls durch Waschen entfernt werden. (A. P. 1 917 265 vom 31/5. 1932, ausg. 11/7. 1933. D. Prior. 3/6. 1931.) SCHMALZ.

**Titanium Alloy Mfg. Comp.**, New York, übert. von: **Charles J. Kinzie**, Niagara Falls, *Herstellung von Zirkonium-, Silicium- und Alkalimetallösungen*. Feingemahlenes Zirkoniumsilicat, z. B. Zirkon, wird mit einem Alkali, z. B. der gleichen Gewichtsmenge Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, bei Temp. bis zu 950° aufgeschlossen; nach dem Abkühlen wird das Aufschlußprod. fein gemahlen, gegebenenfalls mit W. gelaugt u. darauf durch eine geringere Säuremenge (z. B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub> in verd. Form) als zur Neutralisation des Zirkonoxyd- u. Alkaligeh. erforderlich ist, in eine saure, Alkali, Zirkonium u. Silicium enthaltende, als Imprägnierungsmittel, z. B. für Seide unmittelbar verwendbare Lsg. übergeführt. (A. P. 1 916 226 vom 23/10. 1931, ausg. 4/7. 1933.) MAAS.

**Research Association of British Rubber Manufacturers, Benjamin Dawson Porritt und John Richard Scott**, Croydon, Surrey, England, *Gummierte Textilien*. Zur Anfertigung von Schutzkleidung, die beim Gebrauch stark der Einw. von W. ausgesetzt ist, wie Taucheranzügen u. Beinkleidern von Fischern, werden geeignete, mit vulkanisiertem Kautschuk oder Kautschukkombinationen belegte oder imprägnierte Celluloseester- oder Celluloseäthergebilde verwendet. (E. P. 397 506 vom 22/2. 1932, ausg. 21/9. 1933.) R. HERBST.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Verfahren zum Schützen von Wolle, Pelzwerk, Haaren, Federn und dergleichen gegen Mottenfraß*. Für den genannten Zweck eignen sich Mischungen von Arylsulfaminen mit Phosphorsäureestern, z. B. eine Mischung von 2 Teilen 3,4-Dichlorbenzolsulfomethylamin u. 3 Teilen Diäthylbutylglykolphosphat. (F. P. 42 266 vom 15/9. 1932, ausg. 28/3. 1933. D. Prior. 16/9. 1931. Zus. zu F. P. 686 721; C. 1930. II. 3220.) BEIERSDORF.

**General Aniline Works Inc.**, New York, übert. von: **Richard Haynn**, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Verfilzen von tierischem Haar*. Man behandelt die Haare vor dem Verfilzen mit einer F- oder Fluoridlsg. (Can. P. 304 020 vom 15/4. 1929, ausg. 16/9. 1930.) SCHÜTZ.

**Karl Heinrich Wolman**, Berlin, *Mittel zum Konservieren von Holz*, bestehend aus Fluor- u. Arsenverb., von denen ein Teil schwerer l. u. ein anderer Teil leichter l. ist. (Vgl. D. R. P. 407 532; C. 1925. I. 1832, D. R. P. 439 430; C. 1927. I. 1648, D. R. P. 456 647; C. 1928. I. 2332 u. Aust. P. 131/1931; C. 1932. II. 2581. (Can. P. 306 512 vom 12/7. 1929, ausg. 9/12. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Brander Farbwerke, Chemische Fabrik G. m. b. H. und Emil Gottlieb Abel**, beide in Brand-Erbisdorf, *Lösungen von Silicofluoriden*, als Imprägnierungsmittel für Holz dienend, werden aus Metallen, wie Fe, Cd, Al, Ni u. H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, n H<sub>2</sub>O, in Ggw. eines elektropositiveren Metalls, wie reduziertes Cu, als Katalysator hergestellt. (E. P. 398 403 vom 14/2. 1933, ausg. 5/10. 1933.) MAAS.

**International Bleaching Corp.**, übert. von: **Robert B. Wolf**, New York, und **Raymond S. Hatch**, East Orange, *Bleichen von Papierstoff* zunächst mit einem oxydierenden Bleichmittel von geringerer Konz. u. nach dem Waschen mit einem oxydierenden Bleichmittel von höherer Konz. (Zeichnung). (Can. P. 307 171 vom 11/6. 1929, ausg. 30/12. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Papeteries Navarre Soc. An.**, Frankreich, *Herstellung von Papier* unter Verwendung eines gemäß dem Verf. des Hauptpatents hergestellten gebleimten Zellstoffs. (F. P. 42 741 vom 9/5. 1932, ausg. 14/9. 1933. Zus. zu F. P. 750 032; C. 1933. II. 2769.) M. F. MÜLLER.

**Harry Huet Nelson und Guillaume Becker**, Frankreich, *Herstellung von Papier von hoher mechanischer Widerstandsfähigkeit* gemäß dem Verf. des Hauptpatents mit der Abänderung, daß nach dem Mischen des Papierstoffes mit dem Cellulosexanthogenat im Holländer das Xanthogenat auf der Faser in l., nicht koagulierter Form durch Zusatz einer Lsg. von NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder NH<sub>4</sub>Cl niedergeschlagen wird. Zweckmäßig wird der Xanthogenatlsg. eine geringe Menge Harz- u./oder Ricinusölseife zugesetzt. Dazu noch weitere Unteransprüche, in denen einige Ausführungsformen des Verf. beansprucht sind. (F. P. 42 723 vom 17/1. 1933, ausg. 14/9. 1933. Zus. zu F. P. 735 525; C. 1933. I. 1376.) M. F. MÜLLER.

**Max Duttenhofer**, Berlin, *Trocknen von Cellulose* durch Tränken mit fl. SO<sub>2</sub> u. Abpressen. (Can. P. 306 862 vom 17/5. 1930, ausg. 23/12. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Olaf Qviller**, Oslo, *Bleichen von Zellstoffbahnen oder dergleichen*. Die für den Bleichprozeß bestimmte laufende Bahn wird unmittelbar nach dem Imprägnieren mit der Bleichfl. aufgerollt, so daß der wesentliche Teil des Bleichvorganges vor sich geht, während die Bahn sich in Rollenform befindet. Darauf wird die Bahn, gegebenenfalls nach Verlauf einiger Zeit, wieder zerrissen, in W. verteilt u. in der für gebleichte Massen üblichen Weise weiterbehandelt. (N. P. 51 221 vom 17/6. 1931, ausg. 25/7. 1932.) DRE.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Celluloseabkömmlingen*. Man läßt Cyanurchlorid auf Acetylcellulose oder Celluloseacetatseide in Chlf. oder Bzl. unter Zusatz von Dimethylanilin bei 40—80° einwirken. Ebenso kann man Tetrachlorpyrimidin oder andere halogenhaltige C—N-Ringe umsetzen. Die Prodd. enthalten eine geringe Menge Cl; sie sind l. in Aceton, Eg., Pyridin usw. u. können zur Herst. von Fäden, Films u. dgl. verwendet werden. (E. P. 393 914 vom 6/3. 1933, Auszug veröff. 6/7. 1933. Schwz. Prior. 4/3. 1932.) ALTPETER.

**Henry Dreyfus**, England, *Herstellung von Kunstseide*, Bändern, Filmen u. dgl. aus Cellulosederiv. nach dem Trockenspinverf. Celluloseester u. -äther werden in einem Lösungsm.-Gemisch gel., bestehend aus Aceton u. bis zu 30% (berechnet auf das Cellulosederiv.) aus einem hochsd. Lösungsm., z. B. Diacetonalkohol, Äthyllaktat, Diäthyltartrat oder Diäthylphthalat u. in eine 70—80° w., W.- oder A.-Dampf enthaltende Atmosphäre unter Streckung versponnen. Man kann auch der Spinnlsg. bereits ein Fällmittel, wie W. u. A., zugeben. Die erhaltenen Fäden zeichnen sich durch erhöhte Dehnung u. verminderten Glanz aus. (F. P. 40 247 vom 1/5. 1931, ausg. 7/6. 1932. E. Prior. 4/7. 1930. Zus. zu F. P. 666 897; C. 1932. I. 1463.) ENGEROFF.

**Samuro Yamamoto**, Tokyo Ku, Japan, *Herstellung von Kunstseide* aus Lsgg. von Proteinen, insbesondere Fibroin in Cu- oder Ni-Oxydammoniak, denen 0,1—10% eines Alkylesters einer aliph. oder anorgan. Säure, z. B. Methyl-, Äthyl-, Amylacetat oder Ester der Ameisen-, Oxal-, Citronen- oder Weinsäure, Alkylchlorid u. dgl. zugesetzt worden sind. Das Fällbad besteht aus Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. einer solchen

Menge freier Säure, daß die Bldg. von saurem Salz nicht möglich ist; als geeignete Zus. wird eine gesätt. Lsg. von 300 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 180 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 50 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> empfohlen. Durch einen Zusatz von MgSO<sub>4</sub> oder Alaun wird die Fallwrkg. erhöht. (E. P. 385 516 vom 23/5. 1932, ausg. 19/1. 1933 u. E. P. 387 890 vom 19/5. 1932, ausg. 9/3. 1933.) ENGEROFF.

**Algemeene Kunstzijde Unie N. V.**, Arnhem, Holland, *Verfahren zur Nachbehandlung von Kunstseide*, 1. dad. gek., daß die auf der Spinnspule naß behandelte u. getrocknete Kunstseide gedämpft u. nochmals getrocknet, dann gegebenenfalls unter Zwirnen umgespult u. anschließend wiederum gedämpft u. ein drittes Mal getrocknet wird. — 2. dad. gek., daß das Dämpfen der Wickel auf den Spulen oder Walzen etwa 1 Stde. lang erfolgt. (D. R. P. 585 193 Kl. 29a vom 15/5. 1932, ausg. 29/9. 1933.) ENG.

**Soie de Valenciennes, Pierre Koets und Léonard Glazener**, Frankreich, *Neutralisation der in Kunstseide verbleibenden Säure*. Die vom Fallbad, der Bleichnachbehandlung oder den Waschlfl. im Spinnkuchen oder den Strängen zurückbleibenden Säurespuren werden während des Trocknens der Seide durch Einwirkenlassen von alkal. Gasen, insbesondere NH<sub>3</sub>, Aminen u. dgl. oder durch Besprühen mit alkal. Fl. vor dem Trocknen neutralisiert. (F. P. 746 354 vom 19/2. 1932, ausg. 27/5. 1933.) ENG.

**Camille Dreyfus**, New York, **William Henry Moss** und **Blanche Babette White**, Cumberland, V. St. A., *Filme, Fäden usw.*, dad. gek., daß sie ein Cellulosederiv., z. B. *Celluloseacetat* u. ein synthet. Harz in soleher Menge enthalten, daß diese Formkörper fester sind als die gleichen Formkörper ohne Zusatz von synthet. Harz. (Can. P. 302 650 vom 19/7. 1929, Auszug veröff. 29/7. 1930.) SARRE.

**Jaroslav Brož**, Aussig a. E., *Verfahren zur Herstellung von Folien und dergleichen aus Viscose*. Eine auf 10 NH<sub>4</sub>Cl gereifte Viscose wird auf eine zur Hälfte in ein Fallbad tauchende Trommel gegossen u. nach oberflächlicher Koagulation unmittelbar nach Verlassen des Bades u. der Trommel zwecks endgültiger Koagulation mit h. Dampf angeblasen. Der Film durchläuft anschließend die Waschbäder, in die gleichzeitig Luft eingeblasen wird, um die Wrkg. der Bäder zu beschleunigen, u. wird nach leichtem Anquellen mit NaOH in Zickzackform in fahrbare Entschwefelungsbehälter geleitet. Der erneut gewaschene u. nach Verlust von 20% W. vorgetrocknete Film wird alsdann mit Glycerin behandelt. (Vgl. Tschechosl. P. 42775; C. 1933. II. 1453.) (Oe. P. 133 118 vom 3/2. 1931, ausg. 10/5. 1933. Tschechosl. Prior. 9/10. 1930.) ENG.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**O. Müller** und **H. Wöhlbier**, *Neuere Grubengasanzeiger*. Zusammenfassende Angaben über Einrichtung u. Wirkungsweise neuerer, in- u. ausländ. Grubengasanzeiger. (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 28. 277—80. 317—19. Okt. 1933. Breslau, Techn. Hochschule.) F. BECKER.

**Henry Briggs**, *Graphische Klassifikation kohlenstoffhaltiger Mineralien: die Stellung der Konstituenten der gewöhnlichen Kohle*. In Forts. der C. 1931. II. 660 referierten Unters. werden auf Grund neuerer Analysen die Entw.-Linien weiterer Kohlen gezeichnet. Die Vitrainlinie zeigt einen Knickpunkt (bei 86,7% C), den die Fusain- u. die Durainlinie nicht zeigt. — Wie bereits früher festgestellt wurde, entspricht der Schnittpunkt jeder Linie mit der Abszisse einem Endprod., dessen Zus. durch die Formel C<sub>m</sub>H<sub>6n</sub> wiedergegeben ist. Die Auswertung vorliegenden Materials ergibt folgende Endprod. der einzelnen Entwicklungslinien:

Torbanite	→ C <sub>1n</sub> H <sub>6n</sub>	Vitrain (<86,7% C)	→ C <sub>8n</sub> H <sub>6n</sub>
Ölschiefer	→ C <sub>5n</sub> H <sub>6n</sub>	Vitrain (<86,7% C)	→ ?
Cannelkohle	→ C <sub>7n</sub> H <sub>6n</sub>	Durain	→ C <sub>9n</sub> H <sub>6n</sub>
Subcannelkohle	→ C <sub>8n</sub> H <sub>6n</sub>	Fusain	→ C <sub>11n</sub> H <sub>6n</sub>

(Proc. Roy. Soc. Edinburgh 52. 195—99. 1932.) LORENZ.

**J. A. Shemtschushnikov**, *Die chemischen Eigenschaften der Gefügebestandteile der Kohle*. Zusammenfassung der Unters. über die Eigg. u. Bestandteile von Kohlen. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 2. Nr. 2. 61—77.) SCHÖNF.

**I. D. Mateescu**, *Untersuchungen und Beobachtungen über die Art der Bildung von Fusil*. (Vgl. C. 1933. II. 641. 1455.) Krit. Besprechung der verschiedenen Entstehungstheorien. (An. Minelor România 16. 366—73. Okt. 1933.) SCHUSTER.

**David White**, *Die Rolle der Wasserverhältnisse bei der Bildung und Differentiation der gewöhnlichen (gebänderten) Kohlen*. Die aus Urwaldsümpfen entstandene Bänderkohle hat sich je nach den physikal. u. biolog. Bedingungen durch Ablagerungen ver-

schiedener Schichten nacheinander von vorwiegend Vitrit oder Fusit oder Clarit oder Harzen, Wachsen u. ähnlichem gebildet. Humuskohle entstand aus humosem W. mit Anthraxylon oder Vitrit. Sie ist reich an fixem C, wenn viel Fusit vorhanden ist oder sie ist fett, wenn fast das gesamte Pflanzenmaterial mit Ausnahme der Sporen, Harze u. Wachse biochem. zersetzt wurde. In der Bänderkohle können diese Vorgänge dauernd von Schicht zu Schicht wechseln, je nach der Jahreszeit u. der Temp. bei der Ablagerung. Die Fusitblättchen auf den Kohlelamellen werden als Oberflächenbildg. auf der Torfschicht nach dem Absatz gedeutet. (Econ. Geol. 28. 556—70. Sept.-Okt. 1933.)

ENSZLIN.

**Ch. Berthelot**, *Die modernen Methoden der Reinigung und Trocknung von Kohle.* (Chim. et Ind. 29. Sonder-Nr. 6 bis. 362—70. Juni 1933.) SCHUSTER.

**G. L. Stadnikow und N. G. Titow**, *Zur Frage über die Backfähigkeit von Kohlen.* Die Backfähigkeit von vorwiegend Humusstoffe enthaltenden Kohlen wird, wie aus Verss. aus Kohlen der Lenin-Grube folgt, durch die Bitumina beeinflusst. Bei sapropelit. Kohlen spielt das Bitumen keine wesentliche Rolle im Verkokungsvorgang, die Backfähigkeit wird durch die Natur der „Restkohle“ maßgebend beeinflusst. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 2. Nr. 1. 49—51.) SCHÖNFELD.

**Harald Nielsen**, *Kohledestillation in Drehretorten (Innenheizung).* (Vortrag mit Diskussion.) (Trans. Instn. chem. Engr. 10. 45—65. 1932. — C. 1932. I. 3246.) R. K. MÜ.

**S. G. Aronow**, *Schwefelbilanz beim Verkoken von Kohlen auf den Werken des Donezbeckens.* (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 2. Nr. 1. 52—61.) SCHÖNFELD.

**L. M. Ssaposchnikow und W. I. Karmasin**, *Die Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit der Kohle während der Verkokung.* Es wurde die Änderung der elektr. Leitfähigkeit beim Verkoken von Gas-Fettkohlen, Koks kohlen u. Magerkohlen untersucht. Eine große Leitfähigkeitszunahme fand beim Erhärten der plast. Kohlemasse statt. Die Leitfähigkeit von Halbkoks hängt von der Meßtemp. ab. Verdunstung des W., Herausschmelzen der Ölbitumina, Übergang von Halbkoks in Koks spiegeln sich in der Leitfähigkeit wieder, die Änderungen tragen aber für verschiedene Kohlen den gleichen Charakter. Der Übergang von Halbkoks zu Koks u. die Krystallisation des C äußern sich darin, daß die Leitfähigkeit ihre Reversibilität zu verlieren beginnt. Die Leitfähigkeitsänderungen stehen zu den Erscheinungen der trockenen Dest. in Beziehung, spiegeln aber kaum die spezif. Erscheinungen der Koks bildg. wieder. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 2. Nr. 8. 69—72.) SCHÖNFELD.

**S. Arutjunjan**, *Über Tkwiwulsk<sup>2</sup> Schieferteer.* Der bituminöse Schiefer liefert 10% Teer, D. 0,923, Stockpunkt 12°, paraffinarm. Die Destillate sind S-reich; es wurden folgende Fraktionen erhalten: bis 170° 1,53%, 170—300° 16,16%, über 300° 26,34%. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 2. Nr. 10. 62—67.) SCHÖNFELD.

**R. J. Lewina und M. B. Turowa**, *Untersuchung der leichten Teerdestillate aus Schiefer.* Bei der Dest. des Schieferteeres mit W.-Dampf erhält man ca. 11% Destillat, Kp. 100—200°, mit 11—11,5% S. Die Entschwefelung mit Na, Cu, HgCl<sub>2</sub> usw. gelang nicht. Die Natur der leichten Schieferölfractionen (100—170°) konnte erst nach Behandlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,83) u. rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. einem Dehydrierungskatalysator aufgeklärt werden. Das Leichtöl besteht aus 57% ungesätt. u. S-Verbb., 20% Kondensationsprodd. (herrühend von der Einw. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 10% Aromaten, 6% Kondensationsprodd. (von der Einw. der rauchenden H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stammend), 1,4—1,5% Hexamethylen-KW-stoffen, 4,6—4,8% aliphat. u. Pentamethylen-KW-stoffen. Vers.-Crackung des Rohteeres mit AlCl<sub>3</sub> ergab 24% Öl vom Kp. 170—200° mit 2,2% S. Nach Behandeln mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blieben 21% Öl zurück mit 0,02% S. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 2. Nr. 6. 21—31.) SCHÖNFELD.

**M. D. Tilitschew und G. N. Sseledshijew**, *Cracken und Hydrieren des estländischen und kaschpirischen Schieferteers.* Das Cracken von estländ. u. kaschpir. Schieferteer führt zu starker Koks bildg. Vollständige Spaltung des estländ. Teers ergab 24% Gase (u. Verluste), 26% Bzn., 14% Gasöl, 36% Koks. Das Bzn. enthält 0,56% S. Am zweckmäßigsten ist die Spaltung der leichteren Fraktionen u. Aufarbeitung der höheren Restfraktionen auf Asphalt. Cracken des estländ. Teers auf „Traktoren Brennstoffe“ ergibt 3% W., 10% Gase u. 50% der bei 300° sd. Fraktion, sowie 8% Gasöl u. 29% Koks. Vollständige Spaltung des kaschpir. Teers liefert 26% Gas (u. Verlust), 18% Bzn., 15% Gasöl u. 41% Koks (S-Geh. des Bzn. 5,88%). Der Rückstand (ca. 80%) ist ein hochwert. Asphalt. Hydrierung der beiden Schieferteere ergibt

ca. 24% Gase, 6% H<sub>2</sub>O u. 70% Bzn., bei 6—7% H<sub>2</sub>-Verbrauch. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 2. Nr. 1. 17—35. Nr. 2. 3—15.) SCHÖNF.

**Robert Schwarz**, *Nomenklatur von Petroleum und seinen Produkten.* (Petrol. Times 30. 355—57. 2/9. 1933. — C. 1933. II. 2217.) CONSOLATI.

**Aurélian Doncescu**, *Über die Bestimmung der Flammentemperaturen bei der Entspannung in Explosionsmotoren.* Durch je ein am Zylinder angebrachtes Schau- u. Lichtglas wird mit Hilfe einer verschiebbaren Scheibe die Flamme in den verschiedenen Teilen des Zylinders bei Verwendung eines mit Na-Alkoholat versetzten Bzn. beobachtet u. aus dem Verschwinden der Na-Linien bei Einstellung einer hinter dem Lichtglas angeordneten regulierbaren W-Lampe auf bestimmte Temp. die Flammentemp. in verschiedenen Stadien der Entspannung ermittelt. Die mit Flugzeugbenzin u. mit Heptan erhaltenen Ergebnisse werden graph. dargestellt. Die Temp. nimmt von 1900 bis 2250° auf 1600—1800° ab, wobei der Temp.-Verlauf von der Tourenzahl abhängt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. 298—300. 24/7. 1933.) R. K. MÜLLER.

**R. Fussteig**, *Über genaue Temperaturmessungen in Öltanks.* Vf. schlägt an Stello der bisher üblichen Temp.-Messung in Öltanks mit Hilfe des Maximum-Minimum-Thermometerverf. vor, den Ölinhalt eines Tanks stark durchzurühren u. dann mittels eines beschriebenen wärmeisolierten Probenehmers (Abbildung im Original), in den ein Thermometer eingebaut ist, in verschiedenen Höhen oder in der Mitte die Durchschnittstemp. zu messen. Genaue Beschreibung der Arbeitsweise. (Erdöl u. Teer 9. 401—02. 15/9. 1933.) K. O. MÜLLER.

**A. Pignot**, *Die Anwendung physikalischer Phänomene in der chemischen Analyse.* Beschreibung der für die Analyse von KW-stoff-Gemischen wichtigen Bestst.: D., Viscosität, Oberflächenspannung, krit. Löslichkeitstemp., Mol.-Gew. durch Kryoskopie. (J. Usines Gaz 57. 461—67. 20/9. 1933.) SCHUSTER.

**Václav Jelinek**, *Untersuchung von Kohlenwasserstoffen durch isotherme Destillation.* Beschreibung eines Apparates für isotherme Dest. für hohe u. niedrige Drucke unter Verwendung eines besonderen Druckregelventiles. Anschließend werden die Arbeitsweise u. die zweckmäßige Kombination mit isobaren Destillationen beschrieben. (Chim. et Ind. 29. Sond.-Nr. 6 bis. 473—79. Juni 1933.) J. SCHMIDT.

**B. N. Ranski und N. A. Chaikowa**, *Bestimmungen einzelner Schwefelarten in der Moskauer Kohle.* Zur Best. des Sulfid-S in Kohlen wird in ein breites Reagensglas Sn, 0,5—1 g Kohle (in einer Sn-Kapsel) u. darauf wiederum Sn gegeben; man läßt HCl zutropfen u. leitet H<sub>2</sub> ein unter schwachem Erwärmen. Den vom H<sub>2</sub> mitgerissene H<sub>2</sub>S läßt man in W. u. dann in eine Cd-Acetatlg. einleiten u. bestimmt schließlich das CdS. Die Kohle enthält 1—2% organ. S; bei Kohleproben mit 2—3% Gesamt-S entfällt auf den organ. S 60—80% des Gesamt-S. Bei Kohlen mit 4—7% S wird der S-Überschuß durch Pyrit gebildet. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 2. Nr. 9. 73—76.) SCHÖNFELD.

**George B. Murphy und C. Wirth**, *Entwicklung einiger Untersuchungsmethoden für Erdölprodukte.* Vf. beschreiben an Hand von Abbildungen die genaue Arbeitsweise eines modernen Gasanalysenapp. (Modell Orsat mit anschließender Verbrennung) eines Prüfgerätes zur Best. der Farbbeständigkeit von Spaltbenzinen im künstlichen Bogenlicht u. eines einfachen Gerätes zur Best. des Benzingeh. von Naturgasen durch Verflüssigung unter starker Abkühlung mit fl. CO<sub>2</sub>. (Nat. Petrol. News 25. Nr. 35. 16—20. 30/8. 1933.) K. O. MÜLLER.

**Comp. des Mines d'Aniche und Georges Édouard Dubrulle**, Frankreich, *Verkokungsverfahren.* Zur Schwelung fester Brennstoffe u. besonders zur Verkokung von Briketts werden diese mit h. Gasen, die von einem mit Brennstoff beschickten Ofen kommen u. im Kreislauf zurückgeführt werden, auf einem Rost behandelt. Die bei der Verkokung gebildeten Dämpfe u. Gase werden in dem Ofen verbrannt, so daß ein Gemisch von CO<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> kreist. (F. P. 748 498 vom 5/1. 1933, ausg. 4/7. 1933. Belg. Prior. 6/1. 1932.) DERSIN.

**Harry S. Reed und Ralph D. Lamie**, Lansing, V. St. A., *Verkokung von Kohle.* Zur Verkokung dient eine zylindr., drehbare, im Innern mit Kratzern ausgestattete Retorte, die mit Metallkugeln gefüllt ist, durch die die Kohle zerkleinert wird u. die eine Austragevorr. enthält, die nur pulverigen Koks austreten läßt. Dieser wird darauf mit Luftzumischung in einer Ofenanlage verbrannt. (Can. P. 302 666 vom 13/4. 1927, ausg. 5/8. 1930.) DERSIN.

**West's Gas Improvement Co. Ltd., Frederick Joseph West und Ernest West, Manchester, Verkokung von Kohle.** Zur Verkokung dient eine senkrechte Retorte, die in eine eigentliche Verkokungszone, eine Zwischen- u. eine Kühlzone eingeteilt ist. Letztere enthält Vorr. zum Einblasen von Dampf. An die Kühlzone ist eine Austragekammer angeschlossen, die etwa die halbe Kapazität der Kühlzone besitzt, während die Kühlzone eine vollkommene Verkokungscharge aufzunehmen vermag. Hierdurch soll bewirkt werden, daß in der Kühlzone genügend glühender Koks vorhanden ist, um die Wassergaskr. kontinuierlich durchzuführen. Die eine Wand der Austragekammer kann, um die Ausleerung zu erleichtern, schräg gestellt werden. (E. P. 895 092 vom 12/3. 1932, ausg. 3/8. 1933. F. P. 750 656 vom 13/2. 1933, ausg. 16/8. 1933. E. Prior. 12/3. 1932.)

DERSIN.

**United Gas Improvement Co., Philadelphia, übert. von: Leon J. Willien, Chicago, Louis Stein, Minneapolis, und Semet-Solvay Engineering Corp., New York, V. St. A., Gaserzeugung.** Bei der aus Generator, Carburierer, Überhitzer u. Washvorr. bestehenden Anlage wird nach der Blaseperiode eine erste Gaseperiode durchgeführt, bei der W.-Dampf durch die glühende Brennstoffschicht u. anschließend das Gas durch den Carburierer unter Öleinspritzen in diesen u. darauf in den Überhitzer u. die Washvorr. geleitet wird. Dann erfolgt eine zweite Gaseperiode, bei der Dampf zusammen mit Öl in den Überhitzer eingeleitet u. darauf durch den Carburierer zum Generator u. zurück zur Waschanlage geführt wird. (Can. P. 305 227 vom 4/8. 1928, ausg. 28/10. 1930.)

DERSIN.

**Soc. Anon. Le Carbone, Frankreich, Erzeugung von Brenngas.** Eine Kammer ist durch eine Platte aus poröser Kohle in 2 Teile geteilt u. in beiden Abteilen mit fl. KW-stoffen, z. B. *Bzn.*, gefüllt. Ein Ventilator saugt Luft aus der einen Kammer u. drückt sie durch die andere Kammer in die Verbrauchsleitung. Durch den Luftzug erfolgt eine starke Vergasung der Fl. durch die poröse Platte. Um den Durchgangswiderstand der Gase zu vermindern, kann die Kohleplatte mit Löchern versehen sein. Man kann die Luft auch durch eine Kammer leiten, in der *akt. Kohle* in den fl. KW-stoff eingetaucht ist. (F. P. 707 129 vom 8/3. 1930, ausg. 3/7. 1931 u. F. P. 39 961 [Zus.-Pat.] vom 7/8. 1930, ausg. 21/3. 1932.)

DERSIN.

**Hugo Cohn, Berlin, Verfahren zur Herstellung eines ungiftigen Brenngases,** das an Stelle des bisherigen Brenngases in demselben Leitungsnetz benutzt werden soll, dad. gek., daß aus einem kohlenoxyd- u. wasserstoffhaltigen minderwertigen Brenngas ein Teil des *Kohlenoxyds* unter Rückgewinnung des unveränderten *Kohlenoxyds* entfernt wird, während der Rest durch Rk. mit einem Teil des *Wasserstoffes* innerhalb des Gases in *Methan* verwandelt wird, wobei eine solche Menge *Kohlenoxyd* ausgeschieden wird, daß im Gase nach der Abscheidung das Verhältnis von Wasserstoff zu *Kohlenoxyd* mindestens 5 zu 1 beträgt, so daß durch die Umwandlung des *Kohlenoxydrestes* das gewünschte Endgas entsteht, das mindestens in bezug auf Heizwert, Zündgeschwindigkeit u. spezif. Gewicht demjenigen Stadtgas entspricht, an dessen Stelle es treten soll. (Schwz. P. 161 517 vom 30/11. 1931, ausg. 1/7. 1933.)

DERSIN.

**Zahn & Co. G. m. b. H., Deutschland, Wiedergewinnung von Schwefel aus Gasreinigermassen** durch indirektes Erhitzen unter Darüberleiten eines schwachen Stromes von sauerstofffreien Verbrennungsgasen, die den Schwefeldampf mit fortführen. Vor dem Abdest. des Schwefels werden die Reinigermassen durch Erhitzen auf 250–350° unter Zuführung eines schwachen Stromes von Verbrennungsgasen oder von anderen indifferenten Gasen entwässert. (Zeichnung). (F. P. 749 495 vom 24/1. 1933, ausg. 25/7. 1933.)

M. F. MÜLLER.

**Samuel C. Yeaton, New York, V. St. A., Crackverfahren.** Man erhitzt das Öl auf Spalttemp. u. trennt das Rückstandsöl u. die dampförmigen Prodd. in einem Verdampfer. Die fl. Ölanteile werden erneut der Spaltung zugeführt, während das Rohöl zur Dephlegmation der Dämpfe verwendet wird. Von Zeit zu Zeit wird das mit C beladene Rückstandsöl aus dem Prozeß entfernt u. lediglich das Rückflußkondensat zusammen mit dem Rohöl zurückgeführt. (A. P. 1 909 600 vom 28/5. 1930, ausg. 16/5. 1933.)

DERSIN.

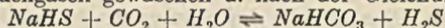
**Gasoline Products Co., Inc., Wilmington, übert. von: John C. Black, Destrehan, V. St. A., Crackung von Mineralölen.** Zur Aufheizung des Öles sollen zwei verschiedene, aus einzelnen Rohren bestehende Rohrsysteme dienen, von denen das erste lediglich zur Vorheizung u. das andere zur Durchführung der Spaltungsrk. dienen. (A. P. 1 908 106 vom 28/5. 1925, ausg. 9/5. 1933.)

DERSIN.

**Standard Oil Co.**, Whiting, übert. von: **Harold R. Snow**, Hammond, V. St. A., *Mineralölspaltung*. In der Expansionskammer ist das Auslaßrohr für die h. Öldämpfe senkrecht nach unten gerichtet u. trichterförmig erweitert. Auch ist eine Rohrleitung vorgesehen, mittels der der trichterförmige Ansatz mit einer Kühlfl., z. B. k. Öl, berieselt werden kann. Dadurch soll eine Verstopfung des Rohres durch Koksldg. vermieden werden. (A. P. 1 908 001 vom 25/4. 1930, ausg. 9/5. 1933.) DERSIN.

**Standard Oil Co.**, Whiting, übert. von: **Oswald C. Brewster** und **William M. Perry**, Casper, V. St. A., *Spaltung von Schwerölen*. Man läßt das Öl von oben über Prallplatten in eine durch eine Querwand mit Durchtrittsloch unterteilte zylind. Spaltblase eintreten, in deren unterer Abteilung das Öl durch Abzweigen eines Teiles des Öles u. Erhitzen in einer Schlange u. Wiedereinleiten aufgeheizt wird. Zur Erhöhung der Spaltungsrk. wird Luft von unten eingeblasen. Die leichten Anteile dest. ab, während das höher sd. Öl von dem Zwischenboden abgezogen u. nach erneuter Crackung dest. wird. (A. P. 1 909 335 vom 22/3. 1928, ausg. 16/5. 1933.) DERSIN.

**Pure Oil Co.**, Chicago, übert. von: **Cary R. Wagner**, V. St. A., *Reinigung von Crackgasen*. Man wäscht H<sub>2</sub>S-haltige Crackgase unter Drucken von 40 bis 200 Pfund je Quadratzoll mit einer 4—8% NaHCO<sub>3</sub> enthaltenden Lsg., wodurch der H<sub>2</sub>S gebunden wird. Die verbrauchte Lauge wird darauf in einem Wascher im Gegenstrom mit 4—10% CO<sub>2</sub> enthaltenden Rauchgasen gewaschen u. nach der Gleichung:



regeneriert. (A. P. 1 918 153 vom 18/3. 1931, ausg. 11/7. 1933.) DERSIN.

**Aktiebolaget Separator-Nobel**, Schweden, *Raffination von Kohlenwasserstoffen*. Bei dem Verf. des Hauptpat. soll das Raffinationsmittel von einem höher gelegenen Gefäß mit konstantem Niveau durch ein oder mehrere kalibrierte Rohre zugeleitet werden. (F. P. 42 423 vom 13/10. 1932, ausg. 19/7. 1933. Zus. zu F. P. 659 725; C. 1930. I. 4246.) DERSIN.

**Standard Oil Development Co.**, Linden, übert. von: **Raphael Rosen**, Cranford, und **Eugene Lieber**, Cranford, V. St. A., *Entschwefelung von Kohlenwasserstoffgasen*. Zur Überführung organ. S-Verbb. in H<sub>2</sub>S leitet man Crackgase u. andere wasserstoffhaltige Gase bei Temp. von 700—900° F über feinverteiltes FeS, das auf Eisenspäne, akt. Kohle, Silicagel, keram. Träger u. dgl. aufgebracht u. gegebenenfalls mit Oxyden u. Sulfiden der 3. u. 6. Gruppe als Aktivatoren gemischt verwendet wird. Der gebildete H<sub>2</sub>S wird darauf in üblicher Weise gebunden. (E. P. 391 660 vom 16/8. 1932, ausg. 25/5. 1933. A. Prior. 18/9. 1931.) DERSIN.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, übert. von: **Samuel Coffey**, Manchester, *Antiklopfmittel*, bestehend aus *Triphenylmethyldi-p-tolylamin*. Vgl. E. P. 323 463; C. 1930. I. 3390. (Can. P. 306 982 vom 12/6. 1929, ausg. 23/12. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Gustav-Jean-Charles Beckmann**, Frankreich, *Herstellung frostbeständiger Schmiermittel*. Walfischöl, das bis auf 56% gespalten ist, u. Ricinusöl, das bis auf 49% gespalten ist, werden mit Knochenfett, Talg oder ähnlichen Fetten, die bis auf 75% gespalten sind, vermischt u. darauf mit Mineralölen u. Ätzalkalilauge verrührt. (F. P. 751 935 vom 18/2. 1933, ausg. 12/9. 1933.) RICHTER.

**Standard Oil Co.**, V. St. A., *Raffination von Schmieröledestillaten*. Zur Entfernung von Naphthenen löst man das Öl durch Erwärmen auf etwa 50° in etwa der gleichen Menge chlorierter Äther, besonders dem *Dichlordiäthyläther*, ClCH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·O·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·Cl, u. den entsprechenden Homologen, z. B. *Dichlormethyl-* u. *-propyläther* u. trennt die nach dem Erkalten gebildeten Schichten. Die Naphthene werden vorzugsweise in den chlorierten Äthern gel., während die Paraffine darin schwerer l. sind. Diese Behandlung wird gegebenenfalls wiederholt. Vorher kann noch eine Raffination mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erfolgen. Auch kann man Gemische von organ. Lösungsm., z. B. *Aceton*, *Methyläthylketon* u. anderen Ketonen, mit den vorgenannten chlorierten Äthern oder anderen organ. Lösungsm. verwenden. Geeignet sind z. B. *Dioxan*, *Pyridin*, *Furfurol*, *Pyrrrol*, *Thiophen*, *Chinolin*, *Paraldehyd*, *Parapropylaldehyd* oder Äthersalzen der allgemeinen Formel

O

R<sub>1</sub>·C·O·R, in der R u. R<sub>1</sub> Alkyle oder substituierte Alkylradikale darstellen. (F. P. 748 925 vom 22/11. 1932, ausg. 13/7. 1933. A. Prior. 23/11. 1931, 18/4., 6/5. u. 7/6. 1932.) DERSIN.

**Marcel Bourdiol**, Contribution a l'étude de la viscosité et de la congélation des huiles. Paris: Gauthier-Villars et Blondel La Rougery 1933. (128 S.) 8°. Br.: 25 fr.

## XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündwaren.

**Albert Hoch**, *Maskenbrecher*. Durch den großen Umfang der unspezif. Schutzwrkg. der Gas- u. Schwebstoffschuttschichten der Atemeinsätze einerseits u. durch die physikal., chem. u. pharmakolog. Anforderungen an chem. Kampfstoffe andererseits wird die Suche nach Maskenbrechern sehr stark eingengt. Überraschungen sind nur auf prinzipiell neuen Wegen möglich, z. B. durch Verbb. mit relativ niedrigem Dampfdruck u. hoher D., wie Metallcarbonyle, die von der akt. Kohle der Filtereinsätze absorbiert u. durch katalyt. Wrkg. der A-Kohle in Spaltstücke mit hohem Dampfdruck zerlegt werden, die die Einsätze durchdringen u. auf Schleimhäute, Atmungsorgane usw. schädigend wirken. Gegen die feldmäßige Anwendung solcher Verbb. spricht ihre geringe Beständigkeit. (Gasschutz u. Luftschutz 3. 180—82. Juli 1933. Berlin-Adlershof.)

MIELENZ.

**Klorex Syndicate Ltd.**, London, *Sprengstoffe*. Zu Poln. P. 15569; C. 1933. I. 2497 ist nachzutragen, daß das gemischte Material solange der Einw. einer schnell rotierenden Schlagmühle ausgesetzt wird, bis eine weiche daunenartige M. erhalten wird, die man vor oder nach dem Pressen zu Patronen mit Brennstoff imprägniert. Die Schlagbolzen der Mühle sollen sich mit einer Geschwindigkeit von wenigstens 5000 m je Min. bewegen. Das Pressen des gepulverten Materials zu Patronen erfolgt unter so hohem Druck, daß der Sprengstoff nach dem Imprägnieren mit Brennstoff eine D. von 1,5—1,7 aufweist. (N. P. 51 638 vom 4/2. 1931, ausg. 17/10. 1932.) DREWS.

**Theodor Böhme**, Dresden, *Handhabungssicheres Sprengmittel*. HNO<sub>3</sub> von ca. 40° Bé wird mit Cellulose oder cellulosehaltigen Stoffen u. Verbb. des Ca, die mit HNO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bilden, in Rk. gebracht. Darauf wird zur Trockne eingedampft. Als cellulosehaltiger Stoff wird Sägemehl oder Baumwolle verwendet. — Z. B. wird in 4—8 Gewichtsteilen HNO<sub>3</sub> (ca. 40° Bé) 1 Gewichtsteil gelöschter Kalk gel. In 2—6 Gewichtsteile dieser Lsg. wird 1 Gewichtsteil Zellstoff eingebracht. Nach Erreichen des gewünschten Nitrierungsgrades wird bei Temp. bis zu 110° getrocknet. Dann wird mit Kalkstaub neutralisiert, das Prod. in die gewünschte Form gebracht u. mit einem Überzug versehen. (Schwz. P. 160 174 vom 30/11. 1931, ausg. 1/8. 1933.)

EBEN.

**Monite Explosives, Inc.**, übert. von: **Glenn A. Pritchett** und **Herbert G. Walker**, Reno, Nevada, V. St. A., *Pulverförmige Sprengmischungen*. Sprengstoffe, deren Brisanz bis zu 60% der von Dynamiten aus Nitroglycerin beträgt, u. die so handhabungssicher sind, daß sie auch in kleinen Bohrlöchern verwendet werden können, werden erhalten, wenn man in auf nicht unter 120° F. erhitztes *Dinitrotoluol* (F. 35—45°) trocknes NaNO<sub>3</sub>, welches mit NaClO<sub>3</sub> gemischt sein kann u. Holzmehl einarbeitet. Letztere Bestandteile werden vor der Mischung auf nicht unter 105° F. erhitzt. Darauf wird gekörnt. Die Körner werden mit ca. 2% Lycopodiumpulver glasiert. — Z. B. enthalten die Mischungen ca. 85% NaNO<sub>3</sub>, 10% Dinitrotoluol, 5% Holzmehl u. 1% Kalk. Ein 40% der Brisanz des Dynamits erreichendes Sprengpulver enthält z. B. 30% NaClO<sub>3</sub>, 55% NaNO<sub>3</sub>, 10% Dinitrotoluol, 5% Holzmehl u. 1% Kalk. Es werden noch u. a. Vorschriften für die Verwendung der Sprengmassen gegeben. (A. P. 1 923 327 vom 14/8. 1931, ausg. 22/8. 1933.)

EBEN.

**O. F. Borchgrevink**, Lekken Verk, *Laden von Bohrlöchern mit Sprengstoff*, dad. gek., daß der Sprengstoff in Pulver- oder Kornform, gegebenenfalls nach vorhergehender Sichtung, mit Hilfe eines Preßluftinjektors o. dgl. in die Bohrlöcher eingeblasen wird, während die Rückluft zwecks Auffangung mitgerissenen Sprengstoffes filtriert wird. — Ein zur Durchführung des Verf. geeigneter App. wird beschrieben. (N. P. 51 639 vom 26/11. 1930, ausg. 17/10. 1932 u. [Zus.] N. P. 51 640 vom 14/3. 1931, ausg. 17/10. 1932.)

DREWS.

**Wilhelm Eschbach**, Troisdorf, *Verfahren zum Initiieren von Sprengstoffen auf thermischem Wege*. In weiterer Ausbildg. des Verf. nach Patent 460843 werden für die in Hülsen gepreßten Heizesätze langsam brennende therm. Gemische (KMnO<sub>4</sub> + red. Eisen im Verhältnis 1:1) verwendet. Die erforderliche Brenndauer des Gemischs u. damit der gewünschte Zeitpunkt des Initiierens der Sprengstoffe wird durch Menge, Querschnitt oder Zusammensetzung der Heizmasse u. durch die Wärmeleitfähigkeit des Hülsenmaterials bestimmt. Durch den langsamen Temp.-Anstieg wird z. B. das Nitroglycerin des Sprengstoffs erst verdampft u. durch weiteres Ansteigen der Temp. gezündet bzw. initiiert, während bei schnell brennenden Sätzen häufig nur Abbrennen

eintritt. (D. R. P. 585393 Kl. 78e vom 29/4. 1932, ausg. 3/10. 1933. Zus. zu D. R. P. 460 843; C. 1928. II. 2212.) JÜLICHER.

Kurt Knebel, Freiberg i. Sa., *Biegebeste Zündstäbchen aus Papier, Pappe, Karton u. dgl.* Mit dem Profilieren der Zündstäbchen, die am endlosen Bande beiderseitig hergestellt werden, werden Zwischenräume zwischen den einzelnen Stäbchen für die Zündköpfe geschaffen. Dann erst erfolgt die Paraffinierung. Beim Tunken bildet die Zündmasse einen Kopf, der nicht nur die Außenwände umgibt, sondern auch den durch die Form gebildeten Hohlraum ausfüllt. Das so gewonnene Zündstäbchenband wird dann am Fuß der einzelnen Stäbchen zerschnitten. An Hand von 6 Abb. werden mehrere Ausführungsformen des Verf. erläutert. (Schwz. P. 161 847 vom 23/1. 1932, ausg. 1/8. 1933. D. Prior. 27/1. 1931.) EBEN.

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

Robert H. Marriott, *Die Struktur der Lederfasern.* Vf. bespricht in leichtfaßlicher Darst. die neueren Anschauungen vom Aufbau der Haut- u. Lederfaser auf Grund ihrer chem. Strukturelemente u. ihres physikal. Verh. (Leather Wld. 25. 902—05. 14/9. 1933. Brit. Leath. Manuf. Res. Ass.) SELIGSBERGER.

M. C. Lamb und L. Goldman, *Der Einfluß des p<sub>H</sub> auf das Dunkelwerden des mit Catechingerbstoffen gegerbten Leders.* Gekürzte Wiedergabe der C. 1933. II. 1463 ref. Arbeit. (Hide and Leather 86. Nr. 6. 18—19. 12/8. 1933.) SELIGSBERGER.

J. Olie und G. Brouwer, *Methode zur Beurteilung verschiedener Gerbstoffe [Catechu-Arten] auf ihren Wert für die Gerbung der Fischnetze.* Vf. untersuchten Extrakte von 14 Catechuarten (südafrikan., Rangoon- u. Mangrove-Extrakt), die sie in 2<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsg. auf Baumwollgarn einwirken ließen. Nach der Einw. der Extraktlsgg. wurden die Garne 16 Stdn. in strömendem H<sub>2</sub>O bei 15<sup>o</sup> u. bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 120 ccm pro Stde. ausgewaschen. Nach Trocknung der Garne wurde die Gesamtadsorption durch Wägung bestimmt. Die südafrikan. Catechuarten unterscheiden sich von den übrigen nicht nur durch eine hohe Gesamtadsorption, sondern auch durch die Wirksamkeit der Gerbung. Der Auswaschverlust betrug nicht mehr als 1/4 bis 2/5, während bei allen anderen Extrakten dieser Verlust 2/5 bis 3/5 erreichte. Die Rangoon-extrakte ergaben untereinander gut übereinstimmende Werte. Dabei erreichten sie aber nur die Hälfte der Adsorption der südafrikan. Extrakte. Die Mangroveextrakte wiesen sehr unterschiedliche Werte auf u. blieben noch bedeutend hinter den Rangoon-extrakten zurück. Bei Anwendung des südafrikan. Catechu wurde also eine bedeutende Ersparnis erzielt, da er meistens billiger ist als die anderen Extrakte, außerdem sein Gerbstoffgeh. erheblich höher ist u. schließlich die Beständigkeit der Gerbung über die bekannten Ansprüche hinausgeht. (Collegium 1933. 541—47. Sept. Nederlandsche Visshery-Proefstation.) MECKE.

S. Wojutzki und S. Ssawina, *Über Schnellmethoden zur Chrombestimmung in gebrauchten Chrombrühen.* In eiweißhaltigen Cr-Brühen kann statt Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auch NiSO<sub>4</sub> verwendet werden; 1 ccm Ni-Salz u. 15 ccm 30<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erwiesen sich als ausreichend. (Beherrschg. d. Techn. (Ser. Lederind.) [russ.: Sa Owladenije Technikoï (Sser. Koshewennoje Proiswodstwo)] 1932. Nr. 5. 43—45.) KEIGUELOUKIS.

E. S. Nowik-Bam, *Bestimmung der Gerbeigenschaften von Tran.* (Vorl. Mitt.) Die von KOPELIOWITSCH vorgeschlagene Best. des Geh. von Oxyssäuren im Tran vor u. nach dem Durchleiten h. Luft gibt, wie tabellar. gezeigt wird, in der Tat einen Gradmesser für die Gerbeigg. der Trane. Zur Feststellung der genauen Arbeitsweise sind weitere Verss. erforderlich. (Beherrschg. d. Techn. (Ser. Lederind.) [russ.: Sa Owladenije Technikoï (Sser. Koshewennoje Proiswodstwo)] 1932. Nr. 8. 37—38.) KEIGUELOUKIS.

J. R. Geigy A. G., Basel, *Verfahren zum Gerben tierischer Häute*, dad. gek., daß man die Blöße mit Formaldehyd- oder Chlorschwefel-Kondensationsprodd. des Dioxydiphenylsulfons behandelt, die mit aromat. Sulfo Säuren bzw. ihren Salzen l. gemacht sind. — Z. B. werden 100 Teile Blöße in 200 Teilen W. mit 50 Teilen eines Gerbstoffes behandelt, die in folgender Weise erhalten wurde: 100 Teile Naphthalinsulfosäure, 100 Teile Dioxydiphenylsulfon, 50 Teile W. u. 40 Teile HCHO (30<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig) werden 1 1/4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das in W. klar l. Prod. wird mit Lauge neutralisiert, eingedampft u. mit 10<sup>o</sup>/<sub>10</sub> Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> vermischt. Man erhält ein sehr volles, lichtbeständiges weißes Leder. (E. P. 397 672 vom 24/8. 1932, ausg. 21/9. 1933. D. Prior. 5/9. 1931.) SEIZ.

**E. S. Wasserman**, U.S.S.R., *Darstellung eines in organischen Säuren löslichen pulverförmigen Chromhydroxyds für Gerbereizwecke*. Frisch gefälltes Chromhydroxyd wird vor dem Trocknen mit Glycerin oder Zucker versetzt. (Russ. P. 28 210 vom 4/3. 1930, ausg. 30/11. 1932.) RICHTER.

**E. Zetterlund**, Bergsmo, *Imprägnierungsmittel für Ledersohlen*. Es besteht aus 15 Teilen Rohgummi oder Guttapercha, 30 Teilen Harz, 35 Teilen Leinöl, 17 Teilen mit Rohgummi gesätt. Terpentinöl u. 3 Teilen Paraffinwachs. Zur Parfümierung kann noch Mirbanöl zugesetzt werden. (N. P. 51 102 vom 3/7. 1931, ausg. 4/7. 1932.) DREWS.

## XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Konservierung von leichtzersetzlichen Materialien*, gek. durch die Verwendung von Konservierungsmitteln, welche halogenfreie einwertige Phenole der Diphenylmethanreihe oder deren Salze enthalten. Z. B. werden 0,05% o-Benzylphenol in einer 37%ig. *Hautleim*gallerte gelöst. Diese behandelte Gallerte, sowie der daraus hergestellte Trockenleim sind vor bakterieller Zers. geschützt. — Einer 10%ig. alkal. Caseinslg. werden zur Konservierung 0,2% einer Lsg. von 1 Teil p-Benzylphenol in 1 Teil Äthanolamin zugesetzt. (E. P. 396 737 vom 9/2. 1932, ausg. 7/9. 1933.) SEIZ.

**Fernand-Frédéric Schwartz**, Frankreich, *Caseinklebstoff*. Durch Zusatz von Metallverbb., wie Ba-, Sr-, Cu-, Ni-, Co-, Cd-, Sb-, Zn-, Cr- oder Mg-Salze, zu Caseinslgg. werden nach dem Verdunsten des Lösungsm. in W. unkl. komplexe Metall-eiweißverbb. erhalten, die als Klebstoffe, Bindemittel, Anstriche usw. Verwendung finden können. Z. B. wird eine durch Zus. von NH<sub>3</sub> erhaltene u. auf 60° angewärmte Caseinslg. mit einer mit NaOH versetzten Ni-Salzslg. versetzt. (F. P. 737 578 vom 19/9. 1931, ausg. 13/12. 1932.) SEIZ.

**General Electric Co.**, New York, übert. von: **Almon G. Hovey**, Scotia, V. St. A., *Klebmittel*, bestehend aus Lsgg. von Cellulosederivv. u. Kondensationsprodd. aus mehrwertigem A. u. mehrbas. Säuren, dad. gek., daß dieselben 11—20 Teile von Kondensationsprodd., hergestellt aus Glycerin u. Phthalsäure unter Zusatz von Fettsäuren fetter, insbesondere trocknender Öle, u. 26—22 Teile niedrig viscoser Nitrocellulose u. außerdem soviel Lösungsmm. enthalten, daß die Gesamtmenge 100 Teile beträgt. — Man verwendet z. B. eine Mischung aus: 16,35 Teilen Glycerin, 32,68 Teilen Phthalsäureanhydrid, 11,82 Teilen Leinölfettsäure, 4,22 Teilen Äthylenglykol, 12,40 Teilen rohes Chinaholzöl u. 22,53 Teilen Harz. Man erhitzt z. B. die Leinölfettsäure, Holzöl u. Harz in einem Al-Gefäß rasch auf 280°, läßt auf 260—265° abkühlen, u. setzt Phthalsäureanhydrid, Glycerin u. Glykol zu. Hierauf erhitzt man solange auf 200 bis 220°, bis das Harz klar ist. Von diesem Harz werden 11 Teile in 11 Teilen Lösungsm. (Aceton oder A.) gel. u. mit 5 Teilen Diäthylphthalat vermischt. Zu dieser Mischung setzt man 73 Teile einer 35%ig. Nitrocelluloselsg. (1/2 Sek.). Nach dem Durchrühren ist das Klebmittel gebrauchsfertig. (A. P. 1 925 903 vom 3/9. 1931, ausg. 5/9. 1933.) SEIZ.

**Edward B. Sickie und Willis C. Ware**, Chicago, *Klebmittel*. Man schm. Kolophonium oder eine harzartige Substanz u. gibt einen Weichmacher wie Vaseline, Ricinusöl, Rohöl oder Paraffinrückstände u. danach ein Bindemittel wie Asbestfasern zu, worauf man die M. mit CCl<sub>4</sub>, Bzl. oder dgl. verdünnt. Verwendung zum Festkleben von schalldämpfenden Platten, Zementplatten, Glasplatten u. a. (A. P. 1 919 454 vom 22/4. 1931, ausg. 25/7. 1933.) PANKOW.

**André Leconte**, Frankreich, *Klebstoff für Papier*, bestehend aus einer Mischung aus Acetylcellulose, Methylacetat, Methyl- oder Äthylalkohol, Aceton, Acetanilid u. Lavendelessenz. Eine aufgetrocknete Lsg. dieser Mischung kann auch als durchsichtige Klebefolie Verwendung finden. (F. P. 750 074 vom 27/4. 1932, ausg. 3/8. 1933.) SEIZ.

**Julien Rousseau**, Frankreich, *Klebefolie*. Man tränkt ein dünnes Gewebe zunächst mit einer Mischung, die 23% Agar-Agar, 12% Zucker, 5% HCHO u. 9,3% W. enthält, u. trocknet. Hierauf führt man dasselbe durch ein zweites Bad, bestehend aus einer Leimslg. von 31%, 0,5% Phenol, 1,5% Glycerin, 1,5% Oxalsäure u. 5% Kaolin, trocknet u. rollt dasselbe auf. Zum Verleimen in der Presse benötigt man nur einen Druck von 3 kg/qcm bei 60°, um eine gute Verleimung zu erzielen. (F. P. 750 403 vom 6/5. 1932, ausg. 10/8. 1933.) SEIZ.

**Josef Šálek**, Tschechoslowakei, *Holz kitt*. Gel. Celluloid wird mit 10—50% eines

aus Erd- oder Pflanzenwachs, Kopal oder Leinöl u. fl. Kautschuk bestechend. Gemisches verarbeitet u. mit einer Metallbürste auf das Holz aufgetragen. (Tschechosl. P. 42 026 vom 28/7. 1930, ausg. 25/12. 1932.) SCHÖNFELD.

Maurice Gaillard, Frankreich, *Glaserkitt*. Derselbe besteht aus einer Mischung aus Leinölfirnis, Kreide oder Spanisch Weiß u. weist einen Geh. an pflanzlichen Fasern auf. Z. B. gibt man auf 1 kg Kreide 150—200 g Fasern u. setzt zu dieser Mischung ca. 180—200 g Firnis zu. (F. P. 737 580 vom 19/9. 1931, ausg. 13/12. 1932.) SEIZ.

Yves Cornic, Frankreich, *Kautschukkitt*. Für die verschiedenartigsten Kitt- u. Klebezwecke z. B. zum Verkleben von Beton, Zement u. dgl. mit Kautschuk, Holz, Eisen, keram. Platten u. dgl. verwendet man eine Mischung einer stabilisierten Dispersion natürlichen oder künstlichen Kautschuks in konz. Form mit Zement sowie Vulkanisationsmitteln u. dgl. Z. B. setzt man zu 100 kg Revertex (70%<sub>ig</sub>) eine Lsg. von 1 kg Casein in 1,5 l W., 0,3 kg Beschleuniger (Pipsol) in 1,5 l NH<sub>3</sub> dispergiert, 2 kg S, 4 kg ZnO, 4 kg Asbestpulver, 10 kg Schiefermehl. Zur diese Mischung gibt man einen Zusatz von 90 kg Zement (Portlandzement) u. 4 kg Asbestfasern. (F. P. 750 477 vom 9/2. 1933, ausg. 11/8. 1933.) SEIZ.

## XXIV. Photographie.

Jaroslav Milbauer und Bohumil Kröhn, *Untersuchung über photoelektrische Sensitometrie*. Das Photocolorimeter von ŠANDERA (C. 1931. II. 2904) ist mit einer geringen Änderung für objektive photograph. Empfindlichkeitsmessung geeignet. Vff. beschreiben an verschiedenen photograph. Platten ausgeführte Unters., die im Falle von farbenphotograph. Platten sogar eine Überlegenheit des neuen Verf. gegenüber der offiziellen Methode erkennen lassen. (Sborník Masarykovy Akad. Práce 7. 26—34. 1933.) R. K. MÜLLER.

W. M. Still & Sons Ltd. und John Lloyd Howell, England, *Nicht entflammbarer photographischer Film*. Der Film, der aus einer mit CH<sub>2</sub>O gehärteten Gelatine, einer dünnen Kautschukschicht mit einem Celluloidlacküberzug u. einer lichtempfindlichen Emulsion besteht, wird hergestellt, indem die mit einem Öl, wie Vaseline, versetzte Kautschukschicht nach dem Aufziehen auf den Gelatinefilm mittels eines Celluloidlösungsm. u. nach dem Trocknen leicht vulkanisiert wird, z. B. mit Br-Gas. (Vgl. Ref. F. P. 721 911; C. 1932. II. 324.) (F. P. 751 702 vom 1/3. 1933, ausg. 8/9. 1933. E. Prior. 9/3. 1932.) GROTE.

W. M. Still & Sons, Ltd. und Andrew George Adamson, London, *Nicht entflammbarer Kinofilm*. Die Gelatine des Films (vgl. vorst. Ref. E. P. 398 226) ist mit einer kleinen Menge einer gesätt. 2%<sub>ig</sub> Lsg. von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> versetzt. (E. P. 398 288 vom 11/5. 1932, ausg. 5/10. 1933.) GROTE.

Photo-Produits Gevaert S. A., Belgien, *Behandlung photographischer Positive*. Die photograph. Abzüge werden vor der Trocknung, die mit u. ohne Anwendung von Hitze vorgenommen werden kann, in einem Tonbad so geringer Konz. behandelt, daß sich der Farbton des Bildes nicht ändert, nach dem Trocknen aber die Schwärzen vertieft u. die Weißen geklärt werden. Die Tonungslsg., die dem Entw., dem H<sub>2</sub>O- oder dem Fixierbad zugesetzt wird, besteht z. B. aus 40 g NH<sub>4</sub>CNS auf 1 l W. u. 40 ccm einer 1%<sub>ig</sub> AuCl<sub>3</sub>-Lsg. oder aus 1/10 g Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> auf 1 l Fixierbad. (F. P. 751 948 vom 1/3. 1933, ausg. 12/9. 1933. D. Priorr. 16/9., 3/11. 1932.) GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Härten von photographischen Schichten, insbesondere von photographischen Gelatineschichten*, dad. gek., daß Abkömmlinge der Dialdehyde verwendet werden, deren Aldehydgruppen in Gruppen von der allgemeinen Form  $\begin{matrix} \text{XO} \\ \text{YO} \end{matrix} > \text{CH} -$  umgewandelt sind, worin X H oder einen Säurerest einer beliebigen organ. oder anorgan. Säure, Y einen ebensolchen Säurerest bedeutet. — Geeignet ist z. B. eine 10%<sub>ig</sub> Lsg. von Glyoxalnatribisulfid in W. (D. R. P. 585 920 Kl. 57 b vom 17/2. 1932, ausg. 12/10. 1933. Zus. zu D. R. P. 538 713; C. 1932. I. 480.) GROTE.

Technicolor Inc., New York, übert. von: Joseph A. Ball, Los Angeles, *Subtraktive Mehrfarbenphotographie*. Von dem Objekt werden die drei Teilfarbennegative hergestellt. Von dem Teilnegativ mittlerer Wellenlänge, also dem Grünauszug, wird ein unterbelichteter Positivabzug in Schwarz-Weiß angefertigt u. auf diesen werden die nach den drei Teilnegativen hergestellten positiven Reliefs in den drei Farben

Rot, Blau u. Gelb mittels Imbibition im Register aufgedruckt. (A. P. 1 926 255 vom 3/3. 1931, ausg. 12/9. 1933.) GROTE.

**Bela Gaspar**, Berlin, *Photographische Farbstoffbilder*. In der diffus angefarbten lichtempfindlichen Schicht wird nach der Belichtung u. Entw. der Farbstoff proportional der vorhandenen Ag-Menge chem. mittels eines Cu-Bleichbades zerstört. Ein geeignetes Bad besteht z. B. aus 20 g CuSO<sub>4</sub>, 20 g NaCl, 1 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 100 g W. Das Verf. kann auch auf mehrere übereinanderliegende, verschieden gefärbte Schichten angewendet werden. (Vgl. Ref. F. P. 727 168; C. 1932. II. 1580.) (F. P. 751 932 vom 14/2. 1933, ausg. 12/9. 1933. D. Prior. 15/2. 1932.) GROTE.

**Paul Rehländer**, Berlin, *Photographischer Mehrfarbenfilm*. Der Film besteht aus einem transparenten Träger, auf dessen einer Seite ein Raster aus durchlässigen u. undurchlässigen Linien aufgebracht ist, welcher mit einer möglichst gleichmäßig dicken, transparenten, wasserfesten Schicht von einer geringeren Dicke als 0,1 mm bedeckt ist. Auf dieser Zwischenschicht ist die panchromat. Emulsion aufgetragen. Der Film wird von der Rückseite durch ein Mehrfarbenfilter im Objektiv belichtet. (A. P. 1 927 805 vom 19/11. 1930, ausg. 19/9. 1933. D. Prior. 19/11. 1929.) GROTE.

**Soc. Financière pour la Cinématographie en Couleurs (Cicofina)**, Schweiz, *Herstellen von Linsenrasterfilmen*. Die Walze zum Prägen der Linsen in den Film wird mit einem Krystall bearbeitet, dessen geradlinige scharfe Kante gegen die Walzenfläche stark gereinigt n. einstellbar ist. (F. P. 724 846 vom 30/12. 1930, ausg. 3/5. 1932.) GROTE.

**Jean Maurice Jacques Delafon**, übert. von: **Ferdinand Pouye**, Frankreich, *Fortlaufendes Kopieren von positiven Bichromatfilmen*. Positiv- u. Negativfilm werden in einer Einrichtung im Kontakt spiralförmig auf eine dicke Gummianterlage aufgewickelt, getrocknet u. wiederholt belichtet, wobei Mittel zur Regulierung der Belichtungsdauer u. zum Spannen der Filme angebracht sind. (E. P. 398 151 vom 1/12. 1931, ausg. 5/10. 1933. F. Prior. 6/12. 1930.) GROTE.

**Eduard Warnecke**, Deutschland, *Herstellen von Druckformen für den Mehrfarbendruck*. Man stellt die Halbtonnegative auf lichtempfindlichen Schichten her, die zur Retusche auf einen weißen, starren Träger, wie Glas, Porzellan, Al befestigt sind. Die retuschierten Negative werden photograph. gerastert. (F. P. 751 791 vom 3/3. 1933, ausg. 9/9. 1933. D. Prior. 5/3., 8/8., 14/12. 1932.) GROTE.

**Anne Henry Jacques de Lassus Saint-Genies**, Frankreich, *Plastisch wirkende photographische Bilder*. Vor der lichtempfindlichen Emulsion wird bei der Aufnahme ein Linien- oder Linsenraster in bestimmter Entfernung angeordnet. Wenn man das fertiggestellte Bild durch denselben Raster betrachtet, hat man einen plast. Eindruck (?). (F. P. 752 064 vom 11/6. 1932, ausg. 15/9. 1933.) GROTE.

**Robert Thorburn Ayton Innes**, Johannesburg, Afrika, *Projektion von Kinobildern*. Zwischen Projektionsapp. u. Projektionschirm wird ein metallisierter Konkavspiegel an solcher Stelle angeordnet, daß der Zuschauer durch die doppelte Reflexion des Bildes durch den Schirm u. den Spiegel einen plast. Eindruck erhält. (Schwz. P. 161 070 vom 8/3. 1932, ausg. 16/6. 1933. E. Prior. 10/3. 1931.) GROTE.

**Zaidan Hojin Rikagaku Kenkyujo**, übert. von: **Tsuneo Suzuki**, Tokio, Japan, *Projektionsschirm*, bestehend aus einer lichtabsorbierenden Unterlage u. einer darauf befestigten Schicht aus Krystallen von NH<sub>4</sub>MnPO<sub>4</sub> u. NH<sub>4</sub>CoPO<sub>4</sub>. (Vgl. Ref. A. P. 1 891 849; C. 1933. I. 3668.) (A. P. 1 926 923 vom 6/2. 1928, ausg. 12/9. 1933. Jap. Prior. 31/3. 1927.) GROTE.

**Siemens & Halske A.-G.**, Berlin, *Herstellung von Tonbildfilmen*. Zur Regulierung des Gammawertes unter Berücksichtigung der Farbenempfindlichkeit u. Eigg. der Positivemulsion werden Bild u. Ton mit farbigem Licht unter Verwendung von Negativen mit gefärbter Bildsubstanz kopiert. Das Negativ wird nach bekannten Verf., wie Tönen, Pinotypie usw., eingefärbt. Die Belichtungsstärke kann durch Änderung der Lampenspannung reguliert werden. Bild- u. Tonaufzeichnung des Negativs können vor dem Kopieren auch verschieden gefärbt werden, in welchem Falle mit verschieden farbigem Licht kopiert wird. (F. P. 724 160 vom 3/10. 1931, ausg. 22/4. 1932. D. Prior. 29/10. 1930 u. 24/4. 1931.) GROTE.

[russ.] **Wsewolod Alexandrowitsch Jaschtold-Goworko** und **K. Marchilewitsch**, Lehrbuch der Photographie. Teil II. Moskau: Gislepprom 1933. (384 S.) Rbl. 8.50.