

Chemisches Zentralblatt.

1931 Band II.

Nr. 11.

16. September.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Sommerfeld und **K. Bechert**, *Über die wellenmechanische Deutung der chemischen Valenz*. Allgemeinverständliche Darst. der wellenmechan. Deutung nichtpolarer Bindungen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **75**. 1019—20. 8/8. 1931. München.) LESZ.

W. A. Wightman, *Die Spannungstheorie*. Erwidern an THORPE u. INGOLD (C. 1931. II. 1097). Die Annahme, im Sechsring sei der Innenwinkel der reguläre Tetraederwinkel, wenn an den betreffenden Außenvalenzen Alkylreste (nicht Wasserstoffatome) sitzen, ist in der ursprünglichen Theorie der genannten Autoren nicht enthalten. Nur bei dieser Annahme ergibt sich der Sechsring als gespannt. — Nimmt man dagegen für den fraglichen Winkel als Normalwert 115° an, so ist der Sechsring — in besserer Übereinstimmung mit der Erfahrung — spannungsfrei. (Journ. Soc. chem. Ind. **50**. 479. 5/6. 1931. Leeds, Univ. Organic Chemistry Department.) BERGM.

A. Benrath, *Über die Polythermen der ternären Systeme, die neben Wasser je ein Sulfat der Alkalien und der Vitriolbildner enthalten*. III. (II. vgl. C. 1930. I. 3421.) Untersucht wurden die Systeme: $\text{MnSO}_4 \cdot \text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — In der nachfolgenden Tabelle sind in Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse die Existenzbereiche der einzelnen in Ggw. der Mutterlauge beständigen Doppelsalze des MnSO_4 (M) mit den Alkalisulfaten (A) zusammengestellt:

	M · A · 6H ₂ O	M · A · 4H ₂ O	M · A · 2H ₂ O	M · 3A	2M · A
Na			7—100°	26—100°	
K		0—40°	34—74°		25—100°
Rb	0—33°				28—100°
Cs	0—~80°	~80—100°			
NH ₄	0—46°				28—100°
Tl	0—40°				25—100°

Völlig inkongruent lösl. sind $\text{MnSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{MnSO}_4 \cdot \text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Die übrigen Verbb. sind in beschränktem Temp.-Bereich kongruent lösl.; das Verh. der Cs-Verbb. ist noch nicht geprüft. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **195**. 247—54. 17/1. 1931. Aachen, T. H., Anorgan. Labor.) LORENZ.

John William Cole Phillips und **Stanley Augustus Mumford**, *Die Dimorphie einiger höherer aliphatischer Verbindungen*. Während Enantiotropie bei Fettsäuren bereits von GARNER (letzte Mitt. C. 1930. I. 21) beobachtet worden ist, ist Monotropie erstmalig von Vff. (vgl. C. 1929. II. 2987) u. neuerdings von SMITH (C. 1931. II. 547) festgestellt worden. Cetylacetat, Cetylchlorid u. Cetylmalonsäurediäthylester krystallisieren zuerst ohne Unterkühlung in durchsichtigen, tiefer schmelzenden Krystallen einer α -Form, die beim Reiben oder Impfen in eine opake, höherschmelzende β -Modifikation unter Wärmeabgabe übergehen. Bei Cetylbromid, Cetyljodid u. Margarinensäurenitril konnten nur β -Formen erhalten werden (durch Krystallisation aus der unterkühlten Fl.); ob primär labile α -Formen entstehen, ist nicht sicher. Bei Octadecylacetat u. Äthylstearat (vgl. SMITH, l. c.) konnte die Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ nur schwierig vollzogen werden, von Margarinensäureäthylester u. Cetyläthyläther existieren nur α -Formen — ersterer geht bei $14,5 \pm 3^\circ$ enantiotrop in eine opakere Modifikation über. — Eine analoge Umwandlung trat nicht ein bei Palmitin- u. Stearinsäureäthylester u. nicht bei Hexadecyl- u. Octadecylacetat, wohl aber bei Cetylalkohol selbst von 40° . Überraschend ist, daß im Gegensatz zu n-Octadecan u. Eicosan (MÜLLER u. SAVILLE, C. 1925. II. 265) n-Hexadecan keinen Umwandlungspunkt zeigt, wenigstens nicht zwischen dem F. $17,6^\circ$ u. -10° . — Cetylacetat schmolz bei $18,7$ bzw. $22,3^\circ$; aus der Abkühlungskurve der α -Form ergibt sich, daß bei 12° die Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ stattfindet. Octadecylacetat hatte F. $29,7$ bzw. $31,3^\circ$, Cetylalkohol $49,1^\circ$, Cetylchlorid

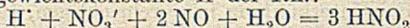
7,4 bzw. 12,1^o, *Cetyläthyläther* (aus dem vorigen mit alkoh. KOH) 19,9^o, *Cetylbromid* 16,3^o, *Cetyljodid* (aus dem Bromid mit NaJ in Aceton) 22,5^o, *Margarinsäurenitril* (aus Cetylbromid u. KCN) 31,7^o, *Margarinsäureäthylester* (aus dem Nitril über den Imino-ester) 25,2^o, *Cetylmalonsäureäthylester* 12,7 bzw. 25,1^o, *n-Hexadecan* (aus Octylbromid u. Na in A.) 17,6^o. Für *Palmitin-* u. *Stearinsäureäthylester* liegen die FF. bei 19,2 u. 14,1 bzw. 30,4 u. 32,9^o in Übereinstimmung mit den Angaben von SMITH (l. c.). (Journ. chem. Soc., London 1931. 1732—37. Juli. Farley, Salisbury, Wilts.) BERGM.

V. Čupr, *Über die Salzhydrolyse*. Zusammenfassung der C. 1931. II. 390. I. 2854. 1930. II. 1681 referierten Mitt. — Untersucht wurde die Hydrolyse von Be-, Al-, Zn- u. Cd-Salzlsgg. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 198. 310—28. 10/6. 1931. Brünn, Masaryk- Univ., Inst. f. anorgan. Chem.) LORENZ.

Lowell J. Reed und Emery J. Theriault, *Die statistische Behandlung von Reaktionsgeschwindigkeiten*. II. *Behandlung der monomolekularen Gleichung* $Y = L(1 - e^{-Kt})$ nach der Methode der kleinsten Quadrate. (I. vgl. C. 1931. I. 2717.) Vff. entwickeln ein statist. Verf., das zugleich die leichte Ableitung der experimentellen Konstanten u. ihrer genauen Werte, unter Einräumung konstanter Fehler für Y u. t , gestattet. Die Anwendbarkeit der Methode wird besonders an Daten über die Inversionsgeschwindigkeit von Zuckerlsgg. sowie an der Zersetzungsgeschwindigkeit von N_2O_5 geprüft. (Journ. physical Chem. 35. 950—71. April 1931.) COHN.

B. Topley, *Absolute Geschwindigkeiten heterogener Gasreaktionen*. Vf. berechnet für Zers.-Rkk., die durch eine Oberfläche katalysiert werden, u. bei denen die Katalyse von der Bldg. eines Adsorptions-Komplexes abhängt, die Zahl der in der Zeiteinheit pro cm^2 reagierenden Moll. K nach $K = fne^{E/RT}$; hierin bedeutet n die Zahl der pro cm^2 adsorbierten Moll., f die Frequenz, mit der der Adsorptionskomplex eine Änderung seines gesamten Energieinhalts erleidet, und $e^{-E/RT}$ die Wahrscheinlichkeit, mit der der Komplex mit einer E überschreitenden Energie desorbiert wird, wobei E eine charakterist. Größe des Komplexes, nicht der Rk. ist. Wenn es sich um einfache Moll. (NH_3 , N_2O , HJ) handelt, die am Katalysator adsorbiert sind, dann ist anzunehmen, daß die Zers., soweit überhaupt möglich, innerhalb eines Intervalls $1/f$ nach der Aktivierung erfolgt; ein vernünftiger Wert für die Größenordnung von f ist der der atomaren Frequenzen (10^{12}). Vf. berechnet nun K für Rkk., die an gleichmäßig aktiven Katalysatoren erfolgen; als Kriterium für gleichmäßige Aktivität wird die Konstanz der Aktivierungsenergie über einen sehr großen Geschwindigkeitsbereich gewählt. — Bei Rkk. kinet. nullter Ordnung wird für n die Zahl von Moll. in dichtgepackter Schicht, und für E die ARRHENIUSsche Konstante A eingesetzt. Für die Rkk.: NH_3 -Zers. an W u. an Mo u. die Dissoziation des $Pt(CO)$ -Komplexes stimmen Experiment u. Rechnung befriedigend überein. Für Rkk. 1. Ordnung wird A um die Desorptionswärme durch Berechnung von n in Abhängigkeit von p u. T korrigiert. Die Rechnung für die HJ-Zers. an Pt u. die N_2O -Zers. an Au stimmt gleichfalls befriedigend mit dem Experiment überein. (Die Daten zur Berechnung entstammen hauptsächlich den Verss. von HINSHELWOOD.) (Nature 128. 115—16. 18/7. 1931. London, Univ. Coll. Sir William Ramsay Labor. of Inorgan. and Physical Chem.) LORENZ.

Hans Bode, *Über die Salpetersäurereduktion durch Stickoxyd*. I. *Gleichgewicht*. Vf. diskutiert die Fehlerquellen der bisherigen Unterss. (vgl. etwa ABEL u. SCHMIDT, C. 1930. I. 1739) u. bestimmt aus der Druckabnahme eines abgeschlossenen NO -Vol. über HNO_3 die Gleichgewichtskonstante K der Rk.:

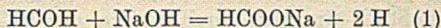


zu 29,4 bis 298^o abs. u. zu 51 bei 308^o abs. Daraus ergibt sich die Wärmetönung $\Delta U = 10,2$ cal. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 195. 195—200. 17/1. 1931. Kiel, Univ., Chem. Inst.) LORENZ.

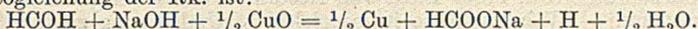
Hans Bode, *Über die Salpetersäurereduktion durch Stickoxyd*. II. *Das elektrochemische Potential*. (I. vgl. vorst. Ref.) Da der Berechnung von PICK (Ztschr. Elektrochem. 26 [1920]. 182) eine unrichtige Gleichgewichtskonstante der HNO_3 -Red. durch NO zugrunde lag, bestimmt Vf. die EK. der Kette $Pt, \frac{NO, HNO_2}{HNO_3} / 0,1-n. HNO_3 /$ Gleichgewicht

1-n. KCl, Hg_2Cl_2 , Hg. Unter Berücksichtigung der Diffusionspotentiale berechnet sich das Normalpotential des Vorganges $NO + NO_3' = 2NO_2' + 1 \oplus$ zu $0,517 \pm 0,003$ Volt u. das des Vorganges $NO + 2H_2O = NO_3' + 4H' + 3 \oplus$ zu $0,960$ Volt (vgl. auch KLEMENC u. HAYEK, C. 1930. I. 1739). (Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 195. 201 bis 206. 17/1. 1931. Kiel, Univ., Chem. Inst.) LORENZ.

Gustaw Birstein und Nikolaus Lobanow, *Zur Kinetik der heterogenen Formiatbildung*. Frühere Unterss. hatten ergeben, daß die Rk. zwischen Formaldehyd u. NaOH in 2 Stufen abläuft:



Bei Ggw. von Stoffen, die mit H schneller reagieren als HCOH, ist das Ausbleiben der Rk. (2) zu erwarten. Verss. mit Zusatz von Cu_2O (LOEW, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20 [1887]. 144) geben wechselnde Ergebnisse. Bei Zusatz von CuO zu (1) zeigt sich nach einer Induktionsperiode von 20—70 Min. — abhängig von Temp. u. Konz. — eine H_2 -Entw., die rasch zunimmt; nach 10—20 Min. ist die Rk. beendet. Unters. dieser Rk. ergibt: bei äquivalenten Mengen von HCOH u. NaOH oder bei NaOH-Überschuß wird die Hälfte des nach (1) verfügbaren Wasserstoffs frei, die andere Hälfte wird zur Red. von CuO verbraucht; auch bei kleinem HCOH-Überschuß tritt Rk. (2) kaum ein; wieder entwickelt sich die Hälfte des verfügbaren Wasserstoffs frei. Die Bruttogleichung der Rk. ist:



Erst bei 30—100-fachem HCOH-Überschuß setzt merkliche Red. von HCOH ein; der dazu verbrauchte H_2 ist nahezu der HCOH-Konz. proportional. — Die Induktionsperiode beruht offensichtlich auf dem Verbrauch des nach (1) entwickelten Wasserstoffs zur Red. von CuO; Cu ist also der tatsächliche Träger der katalyt. Wrkg. Verss. mit Cu als Katalysator ergeben zunächst unsichere Resultate; eindeutige Resultate lassen sich erreichen durch Verwendung von Cu, das durch Red. von CuO mit einer 2-n. Lsg. von HCOH u. NaOH bei gewöhnlicher Temp. hergestellt ist. Die Verss. werden nun durchgeführt mit 2:1-Mischungen von HCOH u. NaOH unter Zusatz von CH_3OH zur Vermeidung der Störungen, die durch die Bldg. von CH_3OH verursacht wurden (vgl. l. c.). Bei diesen Verss. entwickelt sich nur sehr wenig H_2 ; die eigentliche Rk. geht nach: $2 \text{HCOH} + \text{NaOH} = \text{HCOONa} + \text{CH}_3\text{OH}$ vor sich. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 195. 173—94. 17/1. 1931. Warschau.)

LORENZ.

Morris W. Travers, Leslie E. Hockin und Thomas J. P. Pearce, *Einfluß von Wasserstoff auf chemische Reaktionen in Quarzgefäßen*. Vff. untersuchen die therm. Zers. von Äthan in Quarzgefäßen. Im Anfangsstadium der Rk. bildet sich etwas Äthylen u. H_2 , der an den zur Bldg. von CH_4 u. arom. Verb. führenden Rk. nicht mehr teilnimmt. Wenn aber Gemische von Äthan u. wenig H_2 untersucht werden, scheint H_2 indirekt die Rk. zu beeinflussen; denn die Rk.-Geschwindigkeit vermindert sich bedeutend. Die Ergebnisse sind schlecht reproduzierbar, besonders in dickwandigen Gefäßen. Dies führte zu der Vermutung, daß die Löslichkeit von H_2 im Quarz eine Rolle spielen könnte. Die Rk. wird nun in einem dickwandigen Gefäß, das vorher mit H_2 gefüllt auf die Vers.-Temp. erhitzt war, u. in einem dünnwandigen Gefäß, das in ein mit H_2 gefülltes Gefäß eingesetzt ist, untersucht. Unter diesen Bedingungen waren die Verss. reproduzierbar; in beiden Fällen waren die Ergebnisse ident. Das Gleichgewichtssystem ist also ziemlich kompliziert u. besteht aus der Gasphase, aus der Glas-Gas-Grenzfläche, der Gas-Glas-Grenzfläche u. der Gasphase. Es ist anzunehmen, daß H_2 in der festen Phase stärker dissoziiert ist als in der Gasphase. Die Dissoziation des H_2 in Atome dürfte in der Gas-Glas-Grenzfläche sehr gering sein; aber die Lebensdauer von H-Atomen, die aus der Glas-Gas-Grenzfläche in die Glas-Gas-Grenzfläche austreten, dürfte ausreichen, um die Prozesse zu bewirken, die im allgemeinen H-Atomen in der Adsorptionsschicht zugeschrieben werden. — Da die Vers.-Bedingungen in der oben beschriebenen Weise stabilisiert werden konnten, war es möglich, die Zers. von Äthan genauer zu untersuchen. Die Zers. scheint autokatalyt. zu sein: die Menge der Rk.-Prodd. in der Zeiteinheit nimmt nach längerer Vers.-Dauer ständig zu. Zwischen 570 u. 610° ändert sich etwa 2,5 Stdn. nach dem Rk.-Beginn plötzlich die Rk.-Geschwindigkeit. Vff. nehmen an, daß dies im Zusammenhang mit einer allotropen Umwandlung des Quarzes steht. (Nature 128. 66. 11/6. 1931. Bristol, Univ., Chem. Dept.)

LORENZ.

Hans Kautsky, *Energieumwandlungen an Grenzflächen*. I. Mitt.: **H. Kautsky und A. Hirsch**: *Carbonsäurereduktion durch induzierte, intramolekulare Umlagerung von Siloxen-Säurederivaten*. Vff. versuchen, die Red. der Kohlensäure — gebunden an Oberflächen von permutoiden Siloxen-Deriv. (an deren Oberfläche H-Atome durch Aminogruppen ersetzt sind, *Amino-Siloxenen*) — durch Oxydation oder Bestrahlung herbeizuführen. Es wird gezeigt, daß die Kohlensäure durch die an den Siloxen-Ring gebundene Aminogruppe in Form eines *Carbamidsäurederiv.* gebunden wird:

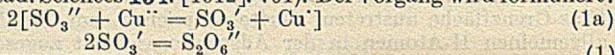
$\text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. — Durch tagelang fortgesetzte Zufuhr kleiner Mengen O_2 zum System bei Zimmertemp. wird die Kohlensäure tatsächlich unter Bldg. von HCN u. NH_3 reduziert, die durch Hydrolyse der noch nicht verwandelten $\text{SiO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ -Gruppen u. der neugebildeten $\text{Si} \cdot \text{CN}$ -Gruppen durch das bei der HCN -Bldg. abgespaltene W. entstehen. Während ohne Sauerstoffzugabe keine Red. der Carbaminsäure beobachtet werden kann, erfolgt diese auch unter Sauerstoffausschluss photochem. bei wochenlanger Bestrahlung derselben mit sichtbarem Licht. — Zur Klärung dieser Red.-Vorgänge wurden durch wasserfreie Behandlung der Aminosiloxene mit Säuren andere einfache Carbonsäuren an das Siloxen gebunden u. in gleicher Weise wie beim Carbaminsäuresiloxen dem Einfluß von Sauerstoff u. Licht unterworfen. Bei dem durch Bindung von Ameisensäure entstandenen Formiato-Siloxen verläuft die Rk. bei Behandlung mit Sauerstoff unter Abspaltung von Formaldehyd in Form einer typ. intramolekularen Umlagerung: Red. der Säure zu Aldehyd u. Oxydation von Si-Si zu einer Si-O-Si-Bindung durch den Formiatsauerstoff. In gleicher Weise verlaufen die anderen Carbonsäureredd. unter Bldg. von Acetaldehyd bei Essigsäure, Benzaldehyd bei Benzoesäure. — Während diese intramolekulare Umlagerung zu ihrer Auslösung bei den Carbonsäuren der Energiezufuhr durch teilweise Oxydation der Oberfläche mit Sauerstoff oder durch Bestrahlung bedarf, erfolgt sie in anderen Fällen, wie bei den Verb. des Siloxen mit schwefliger Säure, Schwefelsäure sowie bei den Oxy-Siloxenen schon bei geringster mechan. Berührung oder ganz spontan explosivartig. Dabei ist immer der mit großem Energiegewinn verbundene Eintritt von Sauerstoff zwischen die labilen Si-Si-Bindungen des Siloxenringes die treibende Kraft. — Die Resultate werden im Zusammenhang mit analogen Umlagerungen in der anorgan. u. organ. Chemie, mit den Erscheinungen der Chemie- u. Bio-Luminescenz sowie der Kohlensäurered. durch Bakterien diskutiert. — Die experimentellen Einzelheiten der Einführung von Säuregruppen in die Siloxengrenzfläche u. der Vers. zur Red. der Carbonsäuren werden angegeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 1610—22. 8/7. 1931.)

COHN.

A. Mailhe, *Die katalytischen Hydrierungsreaktionen*. II. (I. vgl. C. **1931**. II. 379.) Vf. beschreibt die katalyt. Hydrierung von Stein- u. Braunkohle, Stein- u. Braunkohlenteer, Mineralöl, Phenolen, Naphthalin u. Anthracen in fl. Phase auf Grund der Literaturangaben u. Mitteilungen aus der Technik. (Technique mod. **23**. 460—64. 1/7. 1931. Paris, Naturw. Fak.)

R. K. MÜLLER.

James Franck und Fritz Haber, *Zur Theorie der Katalyse durch Schwermetallionen in wäßriger Lösung und insbesondere zur Autoxydation der Sulfitlösungen*. Die Autoxydation wss. Alkalisulfitlsgg. — wie auch die mancher anderer Lsgg. — läuft als Kettenrk. ab (vgl. BAECKSTROEM, C. **1927**. II. 2036. 2434). Die Rk.-Ketten werden durch Cu^{++} -Ionen, durch ultraviolett Licht einer Wellenlänge kleiner als 2600 Å oder durch Zusatz von Oxydationsmitteln zur O_2 -haltigen Sulfitlsg. in Gang gesetzt. Bei Abwesenheit von gel. O_2 bewirken alle Rk.-Bedingungen, die bei Ggw. von gel. O_2 zur kettenmäßigen Autoxydation Anlaß geben, die Bldg. von Dithionsäure. Beim Zusammengeben von 1 Vol. m/1 CuSO_4 -Lsg. u. 3 Voll. m/1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg., z. B. findet augenblicklich Red. $\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}^+$ statt; CuOH fällt aus, u. in der Lsg. erscheint mit einer Ausbeute von rund $\frac{1}{2}$ des stöchiometr. möglichen Umsatzes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ (vgl. a. BAUBIGNY, Compt. rend. Acad. Sciences **154**. [1912]. 701). Der Vorgang wird formuliert:

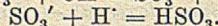
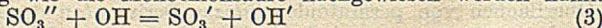


Die radikalartige „Monothionsäure“ HSO_3' , deren Ion SO_3' intermediär auftritt, dimerisiert sich zu schnell, um präparativ gefaßt zu werden; sie muß als schwache Säure angesehen werden. Bei Anwesenheit von O_2 kann SO_3H aber auch reagieren nach:



Ob die Rk. nach (2) im Dreierstoß (da W. in der wss. Lsg. nicht als Stoßkomponente gezählt zu werden braucht) oder über ein intermediär auftretendes Moloxyd HSO_2 abläuft, läßt sich nicht entscheiden.

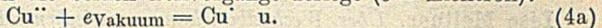
Die Rk.-Kette wird nun durch das ungeladene OH ausgelöst, das wegen seiner Unbeständigkeit ebensowenig wie die Monothionsäure nachgewiesen werden kann. Es reagieren:



Die Bildungswärme $2\text{SO}_3\text{H} = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ wird zu +20 kcal. bei einer Aktivierungswärme von +5 kcal. geschätzt; die Lösungswärme des ungeladenen OH wird zu +1 kcal

geschätzt. Unter Benutzung der bekannten thermochem. Daten der übrigen Verbh. ergibt sich für die Kettenrk. nach (2) +75 kcal. u. für (3) +44 kcal.; zusammen mit der Neutralisationswärme $H' + OH' = H_2O$ ergeben beide Werte die bekannte Oxydationswärme $2SO_3'' = 2SO_4''$ (134 kcal.). Diese Übereinstimmung ist eine Stütze für die Richtigkeit der Annahme von (2) u. (3).

Nun versuchen Vff. eine Aussage über die energet. Verhältnisse der Rk. (1a) zu machen; der Vorgang wird in die beiden Teilvorgänge zerlegt ($e = \text{Elektron}$):

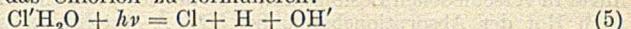


Für (4a) läßt sich aus der Austrittsarbeit des Elektrons eine Wärmetönung von 107 kcal. u. für (4b) aus den Hydratationswärmen über die Umsatzenergie der Ionen im Vakuum eine Wärmetönung von 111 kcal. angeben. Danach verläuft der Gesamtvorgang (1a) mit einer Wärmetönung von etwa -4 kcal., welcher der sehr schnelle Rk.-Ablauf nicht widerspricht.

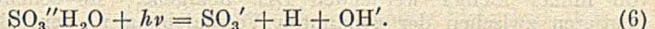
Nach der Formulierung (2) u. (3) ist auch zu verstehen, warum die Ketten in stark alkal. u. erheblich saurem Gebiet nicht laufen. Im sauren Gebiet fehlen — wie auch in der alten Erklärung angenommen — die SO_3'' -Ionen; im alkal. Gebiet wurde bisher das Ausfallen der Cu'' -Ionen für das Aufhören der Rk. verantwortlich gemacht. Nun laufen aber im alkal. Gebiet auch die vom Cu unabhängigen Lichtketten nicht mehr. Nach der Auffassung der Vff. ist der Träger der Lichtketten die undissoziierte Monothionsäure, wonach also das Aufhören der Rk. im stärker alkal. Gebiet verständlich ist.

Es folgen Betrachtungen über die Lichttrk. Das Spektrum der schwefligen Säure wurde in Abhängigkeit von der Acidität der Lsg. untersucht. Im sauren Gebiet besteht ein Absorptionsband mit dem Schwerpunkt gegen 2900 Å, das offenbar dem gel. SO_2 zugehört. Im stark alkal. Gebiet, wo nur das Ion SO_3'' existiert, ist ein bei etwa 2600 Å beginnendes u. bis 2100 Å verfolgbares Kontinuum zu beobachten, während die langwellige Absorptionsgrenze des Bisulfitions mindestens 2 Volt ultravioletter als die des Sulfitions gesucht werden muß.

Das Spektrum des SO_3'' -Ions wird als Elektronenaffinitätsspektrum gedeutet, aber abweichend von der älteren Auffassung von FRANCK u. SCHEIBE (C. 1929. I. 607). Der Lichtvorgang ist für das Chlorion zu formulieren:



u. für das Sulfition:



Ein Elektron springt also unter Verbrauch eines Lichtquants zu einem mit dem Anion fest verknüpften W.-Mol. über, das nun im gleichen Elementarakt in H u. OH zerlegt wird, u. haftet sich an dem entstehenden OH an. Die photochem. erforderliche Energie setzt sich zusammen aus:

D_{H_2O} = Dissoziationswärme des Wassers in H u. OH.

$E_{Cl'} - E_{OH'}$, } = Affinitäts-Unterschied des Elektrons an seiner ursprünglichen u.

$E_{SO_3''2,1} - E_{OH'}$ } seiner neuen Haftstelle.

X = Potentielle Energie, die die photochem. Prodd. vermöge ihrer Ladung u. Lage vom Licht aufgenommen haben.

Für (5) ergibt sich also:

$$h\nu = D_{H_2O} + (E_{Cl'} - E_{OH'}) + X_1 \quad (5a)$$

u. für (6)

$$h\nu = D_{H_2O} + (E_{SO_3''2,1} - E_{OH'}) + X_2. \quad (6a)$$

Die Hydratationswärmen der Ionen treten nicht auf, weil die Lageänderung der Dipole wie aller schweren Massen dem Elektronensprung nachhinkt. Die potentielle Energie der Dipole auf die neue Lage des Elektrons sind in X_1 u. X_2 enthalten. X_2 ist größer als X_1 , weil nach (5) nur — wie anfangs — ein einfach geladenes Teilchen vorhanden ist, während nach (6) zwei selbständige, einander abstoßende Teilchen aus einem doppelt geladenen Teilchen entstehen. Die nach (5a) u. (6a) gekennzeichnete photochem. Energie ist verschieden von der chem. Energie, die aus dem gleichen Ausgangsmaterial die gleichen Endprodd. langsam genug hervorbringt, um die Dipole sich einstellen zu lassen u. der potentiellen Energie Zeit zum Ausgleich durch Lageänderung zu geben. Im Ausdruck für die erforderliche chem. Energie tritt zu jeder Elektronenaffinität additiv die Hydratationswärme des gleichen Ions, während X_1 bzw. X_2 wegfallen. Da nun beim Chloridion X_1 klein ist, u. die Hydratationswärmen sich um 20 kcal. unterscheiden, ist die chem. Energie E u. die photochem. Energie $h\nu$

um $h\nu - E = 1,25$ Volt verschieden, während beim SO_3'' -Ion $h\nu - E = 1,9$ Volt ist. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1931. 250—56.) LORENZ.

K. Jabczyński und J. Maczkowska, *Die Vergiftung der Reaktionen in heterogenen Systemen.* (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 197. 292—300. 30/4. 1931. — C. 1931. II. 9.) SCHÖNFELD.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Lise Meitner, *Über Wechselbeziehungen zwischen Masse und Energie.* Vortrag. Durch Verss. an Elektronen- u. Protonenstrahlen wird die wechselseitige Überführbarkeit von Energie u. M. gezeigt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 75. 977—80. 1/8. 1931. Berlin-Dahlem.) LESZYNSKI.

W. Heisenberg, *Über Energieschwankungen in einem Strahlungsfeld.* (Ber. Sächs. Ges. Wiss., math.-physikal. Kl. 83. 3—9. 1931.) KLEVER.

Leigh Page, *Wellenmechanik gebeugter Elektronen.* Bemerkungen zu der Kritik von ECKARDT (C. 1931. I. 211) an der Mitt. des Vf. (C. 1930. II. 2737). (Physical Rev. [2] 36. 1418. 15/10. 1930. New Haven, Conn., Yale Univ.) LORENZ.

S. Zeidenfeld, *Faserröntgenphotographie.* Vf. teilt mit, daß es gelungen ist, mittels LAUE-Anordnung Faserphotogramme in weniger als 1 Minute zu erhalten. (Nature 128. 70. 11/7. 1931. Adam Hilger Ltd. Res. Labor.) LORENZ.

Pierre J. van Rysselberge, *Das Energiediagramm von Natriumchlorid.* Es werden die gegenwärtigen Anschauungen über die Struktur von Verbb. des NaCl-Typ besprochen. Die Energie der Wechselwrkg. von Na- u. Cl-Ionen u. -Atomen im Gaszustand u. in Lsg. wird gegen die Kernabstände der beiden Konstituenten aufgetragen u. das resultierende Energiediagramm diskutiert. (Journ. physical Chem. 35. 1054—60. April 1931.) COHN.

W. Kondratjew und A. Lejpunski, *Wärmestrahlung der Halogene und Wahrscheinlichkeit der Bildung von Molekülen aus Atomen.* Ausführliche Wiedergabe der C. 1930. I. 2215 referierten Arbeit. (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 1. 327—37. 1930. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst.) KLEVER.

Yasumitsu Uzumasa und Hisateru Okuno, *Beobachtungen über die Absorptionsspektren der seltenen Erden.* I. Vf. untersuchen das Absorptionsspektrum von Neodymnitrat in verschiedenen Lösungsm. u. stellen fest, daß eine Erweiterung u. Verschiebung nach Rot der Absorptionsbande bei 5800 Å stattfindet, wenn man zu Lösungsm. von immer kleiner werdenden DE. übergeht. Es scheint keine Beziehung zu existieren zwischen der genannten Verschiebung u. dem Brechungsindex der Lsg. Zusatz von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ zur acet. Lsg. von $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ verursacht ähnliche Effekte wie in wss. Lsgg. Es werden Deutungsmöglichkeiten diskutiert. (Bull. chem. Soc. Japan 6. 147—52. Juni 1931.) KARAGUNIS.

Denis W. Pearce und J. Allen Harris, *Untersuchung der Absorptionsspektren verschiedener Reihen von Doppelnitraten der seltenen Erden.* Um das für eine Trennung der seltenen Erden nach der Doppelnitratmethode geeignetste Metallnitrat herauszufinden, werden die Mg-, Mn-, Co-, Cu-, NH_4 -Doppelnitrate der seltenen Erden der Ceriumgruppe fraktionierten Krystallisationen unterworfen. Der Grad der Trennung der Elemente der seltenen Erden wird durch Vergleich der Intensität der charakterist. Absorptionsbanden verfolgt. Das NH_4 -Doppelnitrat erweist sich am vorteilhaftesten für die Trennung von Neodym von La u. Pr. Mg- u. Co-Doppelnitrate sind von der gleichen relativen Trennungswirksamkeit. Mangannitrat empfiehlt sich für die Trennung von Sm u. Nd. Eine vorläufige Unters. zeigt, daß Bleinitrat zur Anreicherung von Illinium benutzt werden kann. Cu-Doppelnitrate scheinen sich bzgl. ihrer Löslichkeit abnorm zu verhalten. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 24. Sect. III. 145—51. Mai 1930.) KARAGUNIS.

K. L. Wolf und W. Herold, *Über die Ultraviolettabsorption von Benzolderivaten und die Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten.* Die Substitutionsregelmäßigkeiten am Bzl. werden nach VORLÄNDER (C. 1926. I. 111) u. ROBINSON (C. 1926. I. 2908 u. a.) durch die Theorie der „induzierten alternierenden Polaritäten“ erklärt. Ein polarer Substituent polarisiert die Benzolbindungen so, daß das Vorzeichen von Atom zu Atom wechselt, wobei nach VORLÄNDER die einzelnen C-Atome wirklich aufgeladen werden, nach ROBINSON lediglich die Bindefestigkeit der Elektronen an den einzelnen C-Atomen vergrößert u. verkleinert wird. Physikal. Beweise für die Existenz solcher Induktionseffekte, die infolge der Polarisierbarkeit der konjugierten Doppelbindungen durchaus denkbar sind, liegen bisher nicht vor. Dipolmomentmessungen

scheinen nicht fein genug, um Induktionseffekte aufzuzeigen — die Abweichungen, die man bei o-Derivv. festgestellt hat, können außer durch Induktion auch durch andere Gründe bedingt sein —, weil nur bei p-Nitranilin ein deutlicher Effekt (Abweichung von der Vektoradditivität) festgestellt worden ist. Allerdings ist das Moment des p-Nitranilins (ber. 5,45) nicht $7 \cdot 10 \times 10^{-18}$ elektrostat. Einheiten (HÖJENDAHL, C. 1929. II. 1898), sondern, wie Vf. festgestellt hat, nur $6,18 \pm 0,08$. Vf. ziehen daher die Absorptionsspektren heran u. untersuchen die durch Substituenten bewirkte Verschiebung der ersten ultravioletten Bzl.-Bande in disubstituierten Verb. sowie die Veränderung der Struktur der (durch C-Schwingungen erzeugten) Teilbanden. Die Verschiebung bei Biderivv. sollte sich, falls keine Wechselpergung der Substituenten eintritt, additiv aus den Verschiebungen der entsprechenden Monoderivv. zusammensetzen, zu deren Berechnung neben dem ν_{\max} der ersten Teilbande noch die Lage des ersten Anstieges der Kurve bei $\log k = 0,70, 1,00$ u. $1,40$ unter dem ersten Maximum bestimmt wird, um den Einfluß der verschiedenen Höhe der Kurven auszuschalten ($k = \log \frac{I_0}{J} / c \cdot d$,

wo I_0 die Intensität des eingestrahnten, I die des ausgestrahlten Lichtes von gleicher Richtung, c die Mol pro Liter u. a die cm Schichtdicke bedeutet). Bei den p-Derivv. (über Nitroverb. s. unten) *Hydrochinondiäthyläther* u. *-dimethyläther*, *p-Chlorphenol* *p-Dichlorbenzol*, *p-Chloranilin*, *p-Kresol* u. *p-Toluidin* in Heptan, *Hydrochinon*, seinem Dimethyl- u. Diäthyläther, sowie *p-Chlorphenol* in Methylalkohol stimmt die gefundene Verschiebung innerhalb der Fehlergrenzen (6%) mit der berechneten überein, bei *p-Xylol* u. *p-Chlorolol* in Heptan, bei *p-Phenylendiamin* in Methylalkohol beträgt die Abweichung etwa 12%, u. zwar scheint das Vorzeichen des Zentralatoms des Liganden ohne Einfluß zu sein; ein alternierender Effekt konnte nicht beobachtet werden. Während im allgemeinen die gefundene Verschiebung kleiner ist als die berechnete, ist es bei dem Hydrochinon u. seinen Äthern umgekehrt. Bei o- u. m-Derivv. ist die Übereinstimmung schlechter; bei Brenzcatechin, *-dimethyläther* u. *-diäthyläther*, sowie *o-Phenylendiamin* (in Methylalkohol, die beiden Äther auch in Heptan) besser als für die entsprechenden m-Derivv., bei *o-Xylol*, *o-Chlorolol*, *o-Kresol* u. *o-Toluidin* in Heptan schlechter als für die m-Derivv., bei *Dichlorbenzol* u. *Chloranilin* in Heptan für o- u. m-Verb. gleich. Es scheinen sich auch einige Regelmäßigkeiten zu ergeben, da die Verb., für die o besser als m gilt, stets gewinkelte Substituenten gleicher Ladung, für die o schlechter als m gilt, kleine Substituenten (CH₃!) gewöhnlich entgegengesetzter Ladungen, die Verb. der letzten Gruppe kleine Substituenten gleicher Ladung enthalten. — Bzgl. des Lösungsm. -Einflusses ergibt sich mit einiger Sicherheit, daß die Verschiebung der Kurven in Methylalkohol gegenüber der Normallage in Heptan (für Bzl. ist sie 40—100 cm⁻¹ nach längeren Wellen, für Chlorbenzol ebenso stark nach kürzeren) für p-Derivv. größer ist als für o- u. m-Verb., was Vf. so deuten, daß in ersteren die Substituenten einzeln, also stärker polarisiert werden. — Die erste Bande des Bzl. in Heptan zeigt acht Teilbanden. Diese Feinstruktur nimmt in der Reihe der Monosubstitutionsprod. mit Cl, CH₃, OH, OCH₃, OC₂H₅, NH₂ ständig ab, so daß beim Anilin überhaupt keine Einzelmaxima mehr auftreten. Vf. führen das auf die Polarisierung der Benzolbindungen zurück: ein negativer Substituent z. B. erzeugt im benachbarten u. m-ständigen C-Atom eine positive, in der o- u. p-Stellung eine negative Ladung. Da die Stärke der Polarisierung mit der Entfernung vom Substituenten abnimmt, erhält man mehrere, nur wenig verschiedene Oszillationsfrequenzen, was zur Verwaschung der Feinstruktur führt. Bei Diderivv. mit zwei negativen Substituenten nimmt die Ausbildung der Feinstruktur ab in der Reihe m, o, p, was mit der Theorie der alternierenden Polaritäten übereinstimmt, da sich in m die Polarisierung durch jeden Substituenten addiert, in o- u. p-Stellung schwächt. Bei Biderivv. mit entgegengesetzter Ladung der Liganden ist hingegen erwartungsgemäß die Reihe genau umgekehrt; bei solchen p-Verb. treten die Kernschwingungsfrequenzen sogar noch stärker hervor als in den monosubstituierten Verb. Die Abstände der Teilbandenmaxima in Heptan sind — wie voraussehen — wenigstens teilweise ident. mit den Ramanlinien, den Bandkanten der Ultrarot- u. den Bandkantenabständen der Ultraviolettdampfspektren. Während die Feinstruktur der Benzolkurve beim Übergang von Heptan zu Methylalkohol als Lösungsm. nur wenig verändert u. auch die des Phenols u. Anisols infolge der schwereren Zugänglichkeit der polaren Gruppe nur wenig, die der entsprechenden Biderivv. etwas mehr (bei Hydrochinondiäthyläther überraschenderweise mehr als beim Methyläther) verschlechtert wird, besitzt Methylalkohol auf die Kurven von Chlorbenzol u. Phenol starken Einfluß. Der geringe Unter-

schied zwischen o- u. p-Chlorphenol in Heptan wird in Methylalkohol sehr groß, weil in der p-Verb. infolge getrennter Solvatisierung der polaren Gruppen starke Veränderung der Feinstruktur auftritt, bei der o-Verb. nicht, die schon in Heptan „innermolekular solvatisiert“ ist. — Bei den Nitroverb. fehlt jede Oszillationsfeinstruktur, ferner haben alle eine nach längeren Wellen vorgelagerte breite Bande, die jedoch dem Bzl.-Kern zukommt, deren langwelliger Ast sehr schräg verläuft u. die kein gut definierbares Maximum besitzt. Es lassen sich daher keine Aussagen über eine alternierende Polarisation machen. Der Übergang von Heptan zu Methylalkohol als Lösungsmittel bewirkt eine Verschiebung des Absorptionsgebietes, das an sich schon nach längeren Wellen verlagert ist, nach größeren Wellenlängen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 13. 201—31. Juli 1931. Kiel, Univ.)

BERGMANN.

Donald H. Andrews, *Chemische Anwendungen von Ramanspektren*. Allgemeine Darst. des Ramaneffektes u. seiner Anwendung auf chem. Probleme. (Journ. chem. Education 8. 1133—43. Juni 1931. Baltimore, Univ.)

DADIEU.

W. Hanle, *Über zirkulare Polarisation beim Ramaneffekt*. (Vgl. C. 1931. II. 199.) Aus Ramanunterss. mit zirkular polarisiertem Licht an verschiedenen Substanzen werden folgende Regeln abgeleitet: Der Charakter u. der Grad der Zirkularpolarisation ist für alle derselben Molekülschwingung entsprechenden Ramanlinien der gleiche. Die Ramanlinien größter Intensität sind bei linearer Einstrahlung im allgemeinen stark linear polarisiert, bei zirkularer Einstrahlung sind sie in derselben Richtung („richtig“) zirkular polarisiert. Die bei linearer Einstrahlung stark depolarisierten Linien sind bei Zirkuläreinstrahlung „verkehrt“ zirkular polarisiert. Die Zahl der verkehrt polarisierten Linien ist im allgemeinen um so größer, je symmetrischer das Mol. gebaut ist. Entsprechende Linien verschiedener Substanzen zeigen die gleiche Zirkularpolarisation. Es wird geschlossen, daß bei Anregung der den verkehrt polarisierten Linien entsprechenden Bewegungen das Mol. einen Drehimpuls erhält. (Physikal. Ztschr. 32. 556—58. 15/7. 1931. Jena, Univ.)

DADIEU.

R. Brunetti und **Z. Ollano**, *Über die Konstitution der Salpetersäure in wässriger Lösung*. (Nuovo Cimento 8. 169—77. Mai 1931. Cagliari, Physikal. Inst. d. Univ. — C. 1931. I. 3437.)

SCHNURMANN.

Sunao Imanishi, *Der Ramaneffekt in flüssigem Hydrazin*. Ausführlicher Bericht über die C. 1931. I. 3330 referierte Arbeit. (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. 16. Nr. 305. 7 Seiten. Juni 1931.)

DADIEU.

Harold C. Urey und **Charles A. Bradley jr.**, *Das Ramanspektrum des Siliciumchloroforms*. Das Ramanspektrum des *Siliciumchloroforms* wird aufgenommen u. folgende Frequenzen ermittelt: 179, 250, 489, 587, 799 u. 2258 cm^{-1} . Die gefundenen Linien entsprechen denen des Chloroforms, liegen aber immer etwas tiefer. Die Frequenz 2258 entspricht offenbar der Si-H-Bindung; die starke Erniedrigung dürfte im wesentlichen der Verkleinerung der Bindekraft zuzuschreiben sein. Die tieferen Frequenzen treten auch blauverschoben auf. (Physical Rev. [2] 37. 843. 1/4. 1931. Columbia, Univ.)

DADIEU.

Robert C. Yates, *Ramanlinien des Cyclopropan und Valenzeigenschaften einiger organischer Verbindungen*. Ein Dreimassenmodell mit drei gleichen Massen an den Eckpunkten eines gleichseitigen Dreieckes wird gerechnet. Die Rechnung führt zu 3 Frequenzen, wovon 2 gleich sind. Das Modell wird auf Cyclopropan angewendet unter der Voraussetzung, daß die CH_2 -Gruppen als einheitliche Massen aufzufassen sind. Die Wrkg. einer einfachen Bindung auf eine benachbarte doppelte bzw. dreifache Bindung wird an den Beispielen CH_2CHO u. CH_2CN studiert. (Physical Rev. [2] 37. 616—18. 1/3. 1931. Baltimore, Univ.)

DADIEU.

S. Venkateswaran, *Ramanspektren einiger organischer Sulfide*. Teil I. Es werden die Ramanspektren von *Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Isobutyl- u. Allylsulfid*, sowie von *Methyl- u. Äthyldisulfid* aufgenommen. Die C—S-Bindung wird durch 2 Frequenzen, eine scharfe, intensive bei ca. 691 u. eine diffuse bei 746 cm^{-1} charakterisiert, die vom Bau des übrigen Moleküls, sowie von der Art der chem. Bindung zwischen C u. S nicht sehr beeinflußt zu werden scheint. Die Disulfide zeigen eine auffallende Linie bei 512, welche wahrscheinlich der S—S-Schwingung entsprechen dürfte. Dieser Wert für ν , der deutlich tiefer liegt als man ihn aus Fluoreszenz- u. Absorptionsbanden des Schwefeldampfes findet, beweist die verschiedene Natur der C—S—S-Bindung in Schwefel u. in den Disulfiden. Eine charakteristische Eigenart der C—S— u. S—S-Frequenz ist ihre Aufspaltung in Äthyl- u. höheren Derivaten. Allylsulfid weist eine starke Linie bei 1634 cm^{-1} auf, welche für die C=C-Bindung charakteristisch ist. Die C—H-Fre-

quenzen zeigen in den entsprechenden n. u. Isoverbindungen deutliche Unterschiede. (Indian Journ. Physics 6. 51—74. 15/6. 1931. Calcutta.) DADIEU.

P. Krishnamurti, *Ramanspektren anorganischer Krystalle*. Teil III. (II. vgl. C. 1931. I. 747.) Das Ramanspektrum von *Schwefelkrystallen* wird bei der Temp. der fl. Luft, wo Schwefel fast farblos ist u. auch die Linie Hg 4358 Å erregend wirkt, aufgenommen. Dementsprechend werden Ramanlinien gefunden, die bei gewöhnlicher Temp. nicht beobachtet werden können. Die beobachteten Intensitäten sind dabei für die von Hg 4358 bzw. 5461 erregten Linien verschieden. *Hg-Bromid*-Krystalle zeigen eine starke Linie bei 187 cm^{-1} , *Hg-Chlorid* zeigt in methylalkohol. Lsg. eine geringe Verschiebung u. Verbreiterung gegenüber dem Krystall. Das Komplexsalz $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ gibt im festen u. gelösten Zustand nur eine Linie bei 269 cm^{-1} , während $\text{HgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 2 sehr breite Linien bei 274 u. 310 liefert. Vf. kommt also zu demselben Ergebnis wie BRAUNE-ENGELBRECHT (C. 1930. II. 3000; 1931. I. 3213) an ähnlich gebauten Komplexen. (Indian Journ. Physics 6. 7—13. 15/6. 1931.) DADIEU.

S. Bhagavantam, *Studium des Ramaneffektes in amorphen Festkörpern*. Es werden Ramanverss. an 10 verschiedenen Proben opt. Gläser mitgeteilt. Der Streueffekt ist in allen diesen Körpern so schwach, daß Expositionszeiten von 3 Tagen nötig waren, um brauchbare Ramanspektren zu erhalten. Der Ramaneffekt bei Flintgläsern ist bedeutend intensiver als bei Crowngläsern; analog verhalten sich diese Glassorten auch bezüglich der klassischen Streuung. Neben einigen schwachen Banden treten zwei starke, bei ca. 500 u. 1080 cm^{-1} auf. Bei den Gläsern, die den tieferen Brechungsindex haben, ist die tiefere Frequenz die intensivere. Mit zunehmendem Brechungsindex steigt die Intensität der höheren Frequenz u. überwiegt schließlich die andere. Der Frequenz bei 1080 entspricht eine intensive Bande im Ultrarot zwischen 8,5—10,7 μ . (Indian Journ. Physics 6. 1—6. 15/6. 1931. Calcutta.) DADIEU.

Neil Campbell, *Die optische Aktivität von Elektrolyten*. Es wird die opt. Drehung von *Ammonium- α -bromcampher- π -sulfonat* [$\text{C}_{10}\text{H}_{14} \cdot \text{BrOSO}_3(\text{NH}_4)$] in wss. Lsgg. untersucht. Unter 0,1-molar treten keine oder nur sehr geringe Änderungen der opt. Drehung auf. Die bei höheren Konzz. beobachteten Änderungen werden durch die Änderung des Ionisationsgrades oder durch die Deformationstheorie von DARMOIS (C. 1930. II. 1833) erklärt. — Es wird weiter der Einfluß der Zugabe von zahlreichen opt. inakt. Salzen sowie von Nichtelektrolyten auf die opt. Drehung des $\text{C}_{10}\text{H}_{14} \cdot \text{Br} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3 \cdot (\text{NH}_4)$ untersucht. Der Einfluß der Elektrolyte ist nur gering u. nicht nur von der Ionennatur der zugefügten Substanzen abhängig. — Zur Prüfung des Einflusses von Lsgg. mit verschiedener DE. werden wss. alkoh. Lsgg. (Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol) von *Ammonium- α -bromcampher- π -sulfonat* untersucht. (Journ. physical Chem. 35. 1143—55. April 1931.) COHN.

F. Rasetti, *Über die Fluoreszenz des Wasserdampfes*. Bei der Bestrahlung von W.-Dampf unter Atmosphärendruck mit 2537 Å wurde eine Fluoreszenz beobachtet. Das sich von 2520 bis 3500 Å erstreckende Kontinuum hatte in der Nähe von 2537 Å ein deutliches Maximum. Um auszuschließen, daß die Erscheinung von Hg-Spuren vorgetäuscht wurde, wurde mit strömendem H_2O -Dampf (Strömungsgeschwindigkeit: 10 Liter/Min.) gearbeitet. Verss., bei denen statt H_2O -Dampf Luft, N_2 u. A.-Dampf jeweils bei demselben Druck, derselben Temp. u. derselben Bestrahlung benutzt wurden, verliefen negativ. Auch diese Verss. lassen die Anwesenheit von Hg-Dampf unwahrscheinlich erscheinen u. sprechen für eine Fluoreszenz des H_2O -Dampfes. Die Intensität dieser Fluoreszenz ist einige tausend Male größer als die des Ramaneffektes. (Nuovo Cimento 8. 191—93. Mai 1931. Rom, Physikal. Inst. d. Univ.) SCHNURMANN.

H. Arens und J. Eggert, *Zur Photochemie endothermer Silberverbindungen*. Verss. an entwickel- u. fixierbaren Emulsionen von *Acetylsilber*, *Silberazid* u. *Silberoxalat*. Die drei farblosen Verb. absorbieren etwa im gleichen Gebiet wie AgCl. Die Empfindlichkeitszone liegt ebenfalls in der Gegend der des Chlorids, doch läuft die Empfindlichkeit des Azids u. Acetylsilbers nicht ganz der Absorption parallel, erleidet vielmehr auf der kurzwelligen Seite einen bisher ungeklärten Abfall. In der durch starke Belichtung entstehenden Ag-Menge verrät sich der endotherme Charakter der Verb. nicht, da gleiche absorbierte Lichtmengen größenordnungsmäßig gleiche Ag-Mengen ausscheiden. Ähnliches ergibt sich bei der Empfindlichkeit mit Entw. Für Röntgen- u. α -Strahlen zeigen die Verb. überraschenderweise erheblich geringere Empfindlichkeit als AgCl. Beim Azid wird N_2 als Rk.-Prod. bei hoher Lichtintensität bestätigt; bei geringer Intensität scheint sich vorwiegend HN_3 zu bilden. Nach langer Belichtung

der Acetylenverb. bleibt beim Fortlösen des Ag ein Kohlenstoffrückstand. (Photogr. Korrespondenz 67. 17—21. Aug. 1931. Zentrallab. d. phot. Abt. d. I. G. [Agfa].) LESZ.

V. Sihvonen, *Die Desensibilisierung der Silberhalide durch Methylenblau*. Verss. über die Wrkg. des Lichtes auf AgCl- u. AgJ-Suspensionen in Ggw. von *Methylenblau* als Desensibilisator u. *Rohrzucker* als anod. Depolarisator (vgl. die entsprechenden Verss. an AgBr, C. 1928. I. 463). Die Ergebnisse stützen die Auffassung, daß die Photolyse an der Oberfläche der Silberhaloidteilchen vor sich geht, wobei die aus der wss. Lsg. adsorbierten Ag-Ionen die Red. zu Ag begünstigen. Mit den Anschauungen von FAJANS (vgl. FAJANS u. KARAGUNIS, C. 1929. II. 1381) stehen die Resultate in Einklang. (Suomen Kemistilehti 3. Nr. 10—12. 5—6. 15/12 1930. Helsinki.) LESZ.

Pierre Auger, *Rolle des Impulses der Strahlungsquanten im photoelektrischen Effekt*. (Vgl. C. 1931. I. 3436.) (Rev. gén. Sciences pures appl. 42. 394—400. 13/7. 1931. Paris, Faculté des Sciences.) LESZYNSKI.

Hildegart Göthel, *Über den äußeren lichtelektrischen Effekt an Phosphoren und seine Abhängigkeit vom Erregungszustand*. Nach einer von W. HAUSER (Heidelberger Diss. 1913) angegebenen Methode wurden Phosphorschichten sehr geringer Dicke auf einer Pt-Unterlage hergestellt. Gezeigt wird, daß bei diesen dünnen Schichten die Sättigungsstromstärke erreicht wird. Das Absinken des lichtelektr. Stromes bei dickeren Schichten hängt von der schlechten Leitfähigkeit des Phosphors u. nicht von der zunehmenden Erregung ab. Die Proportionalität zwischen auffallender Lichtintensität u. äußerem lichtelektr. Effekt wurde für dünne Schichten gefunden. Bestätigt wird das Zusammenfallen des Maximums der Phosphoreszenzerregung mit dem der äußeren lichtelektr. Empfindlichkeit. Die Abhängigkeit vom Erregungszustand wurde untersucht. Bestrahlung mit erregendem Licht verschiebt die langwellige Grenze der äußeren lichtelektr. Wrkg. nach längeren Wellen. Dieser Effekt läßt sich mit auslöschendem Licht rückgängig machen. (Ann. Physik [5] 9. 865—86. 10/6. 1931. Dresden, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHNURMANN.

N. R. Campbell, *Die lichtelektrische Emission dünner Filme*. In ähnlicher Weise wie KOLLER (C. 1931. I. 1724) untersucht Vf. die lichtelektr. Emission dünner Cs-Schichten, die durch Erhitzen von oxydiertem Ag in Cs-Dampf erhalten werden. Es wird die Änderung der lichtelektr. Emission während der Rk. des oxydierten Trägermetalls mit bestimmten Mengen Cs gemessen. Die lichtelektr. Schicht besteht danach aus einem dünnen Cs-Film auf den Rk.-Prodd. der Rk. $2Cs + Ag_2O = Cs_2O + 2Ag$. Überschüssiges Cs legiert sich mit Ag; in die Legierung sind Cs_2O u. Ag eingebettet. — Messungen der glühelektr. Emission zeigen, daß alle Kathoden dieser Art nahezu das gleiche b der RICHARDSONSchen Gleichung haben, dagegen sehr verschiedene A -Werte. Die Kathoden mit dem größten A (größte glühelektr. Emission) geben die kleinste mittlere lichtelektr. Emission. Der glühelektr. bestimmte Wert von b stimmt nicht mit dem lichtelektr. Schwellenwert überein. (Philos. Magazine [7] 12. 173—85. Juli 1931. Wembley, G. E. C. Research Labor.) LORENZ.

E. L. E. Wheatcroft, *Versuche über die Ermüdung gasgefüllter lichtelektrischer Zellen*. Die Verss. des Vf. ergeben, daß eine Ermüdung photoelektr. Zellen bereits bei Frequenzen unter 10 kHz einsetzt. — Für das innere Verh. der Zellen werden einfache Gleichungen abgeleitet. (Philos. Magazine [7] 12. 162—73. Juli 1931.) LORENZ.

A. E. Herbert Meyer, *Über den Rückgangseffekt in Alkalizellen*. Der von MARX gefundene Effekt, daß das Grenzpotential von Alkalizellen durch die Ggw. von langwelligem Licht verkleinert wird gegenüber dem, das der kürzesten Wellenlänge des einfallenden Lichts entspricht (vgl. C. 1929. II. 2754), wurde untersucht. An K -Zellen wurde gefunden, daß der Rückgang proportional dem Verhältnis der Intensität des langwelligen zu der des kurzwelligen Lichts ist. Bei gleichem Intensitätsverhältnis war der Rückgang um so größer, je weiter die Wellenlängen auseinanderlagen. Dieselben Ergebnisse wurden mit Na -, Rb - u. Cs -Zellen gewonnen. Für jedes Kathodenmetall wurde aus den Messungen die charakterist. Rückgangskonstante ermittelt. Sie nimmt in der Reihenfolge K , Na , Rb , Cs ab. (Ann. Physik [5] 9. 787—825. 10/6. 1931. Leipzig, Physik. Inst. d. Univ.) SCHNURMANN.

E. Perucca und R. Deaglio, *Über den photoelektrischen Effekt im Cu_2O - Cu -Gleichrichter*. Die Vff. knüpfen an das Ergebnis von v. AUWERS u. KERSCHBAUM (C. 1931. I. 1068) an, daß Leerlaufphotospannung u. Kurzschlußphotospannung eine verschiedene Helligkeitsabhängigkeit haben. Sie haben diesen Befund nicht. Die Faktoren, die die photoelektr. Erscheinungen bei den Cu -Oxyd-Gleichrichtern beeinflussen, werden diskutiert. Der Zellenwiderstand hängt von der Stärke des durchfließenden Stroms

ab. Im Innern der Zelle gibt es einen geschlossenen photoelektr. Strom. Cu_2O zeigt eine innere photoelektr. Wrkg. Die Verf. haben die diesbezügliche Abweichung numer. auf Grund ihrer Daten berechnet u. sie viel kleiner gefunden als die von v. AUWERS u. KERSCHBAUM beobachtete. (Ann. Physik [5] 10. 257—61. 11/7. 1931. Turin, Physikal. Lab. d. Techn. Hochsch.) SCHNURMANN.

O. v. Auwers und H. Kerschbaum, *Über den photoelektrischen Effekt in Cu_2O -Cu-Gleichrichtern.* (Erwidern auf vorstehende Notiz von E. Perucca und R. Deaglio). Als Ursache der fehlenden Übereinstimmung zwischen den Befunden von PERUCCA u. DEAGLIO einerseits u. denen der Vf. andererseits wird der Unterschied in dem Grad der Nichtlinearität der benutzten Sperrwiderstände angeführt, der von der Herst.-Weise der Sperrschicht abhängt. (Ann. Physik [5] 10. 262. 11/7. 1931.) SCHNURMANN.

Vincenzo Brazzoduro, *Photoelektrizität und Gleichrichterwirkung im Cuprox.* Eine einfache Beziehung zwischen Photo-EK. u. Gleichrichterwrkg. der Cu_2O -Zelle zu finden, wird versucht. Die Gleichrichterwrkg. wird durch $(R_2/R_1 - 1)$ ausgedrückt, wobei R_1 u. R_2 die Widerstände bei dem Betrage nach gleicher, nur im Vorzeichen unterschiedener Zellspannung sind. In einem Ofen mit einem Fenster wurde die Zelle gleichzeitig erwärmt u. bestrahlt. Während sich R_1 bei der Erwärmung unregelmäßig ändert, verändern sich R_2 u. die Photo-EK. nahezu ähnlich. Bei 20° wurden die Stromspannungskurven aufgenommen u. zwar einmal vor dem Erwärmen u. dann, nachdem die Zelle auf 110° erwärmt gewesen war. Die R_2 -Werte weichen in den beiden Fällen beträchtlich voneinander ab, die R_1 -Werte dagegen nur wenig. Die Kurve für die photoelektr. Wrkg. in Abhängigkeit vom reinen Gleichrichterwiderstand ist eine Parabel. (Atti R. Accad. Scienze Torino 66. 157—62. 1931. Turin, Lab. f. Experimentalphysik d. Techn. Hochsch.) SCHNURMANN.

Vincenzo Brazzoduro, *Photoelektromotorische Kraft im Selen.* Die Zellen wurden durch Schmelzen von Se zwischen zwei Pt-Spiegeln hergestellt. Zur Überführung des Se aus dem amorphen in den kristallinen Zustand, in dem es lichtelektr. wirksam wird, wurde die Zelle in einen Ofen mit einem Fenster gebracht. Die Formierung wurde erfolgt. Bei 90° beginnt die Lichtempfindlichkeit. Bei vollendeter erster Umwandlung des Se erreicht sie ein Maximum. Bei Beginn der zweiten Umwandlung (ungefähr bei 180°) tritt ein zweites Maximum auf. Dann folgt die krit. Temp., bei der ein neues Maximum erreicht wird. Wird diese krit. Temp. nur um einen Grad überschritten, so sinkt die Photo-EK. auf Null herab. Diese krit. Temp. schwankt bei den einzelnen Zellen zwischen 195° u. 205° . Die Empfindlichkeit der Zellen, die an der Luft stehen, bleibt etwa 3 Wochen konstant u. sinkt dann ab. Die gealterten Zellen können regeneriert werden. Zwischen der eingestrahlten Intensität u. der Photo-EK. wurde eine lineare Beziehung gefunden. Die maximale Empfindlichkeit im sichtbaren Gebiet ergab sich um $540 \text{ m}\mu$. (Atti R. Accad. Scienze Torino 66. 150—56. 1931. Turin, Physikal. Inst. d. Univ.) SCHNURMANN.

V. K. Zworykin, *Photozellen, Theorie und Praxis.* Geschichte, Herst., Eigg. von Photozellen u. ihre Verwendung im Tonfilm usw. (Journ. Franklin Inst. 212. 1—41. Juli 1931. R. C. A. Viktor Comp. Research Division.) LORENZ.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Georges Allard, *Elektrisches Moment und Molekülbau.* Anknüpfend an Überlegungen von EUCKEN u. MEYER (C. 1929. II. 1898) versucht Vf. das Dipolmoment eines organ. Mol. aus den Momenten der einzelnen Bindungen zu berechnen, wobei er zwischen dem Äthankohlenstoff C u. dem Äthylenkohlenstoff C' unterscheidet, indem er der Bindung C—H das Moment a , der Bindung C'—H das Moment a' zuordnet. Man erhält so eine Reihe von „Bindungsäquivalenten“, etwa für C—C' $0,4 + a' - a$ ($0,4$ ist das gefundene Moment des Äthyläthylens), für C—C u. C'—C' 0 , für C—O $1,1 - a$, für C—O $1,1 - a'$ usw. Man kann mit dieser Tabelle die Dipolmomente starrer Moleküle berechnen (für unstarre kann man nur Extremwerte angeben). Die mangelnde Übereinstimmung im Fall des p-Chlorphenols (ber. 1,8, gef. 2,4) führt Vf. darauf zurück, daß diese Verb. nebensteh. Formel besitzt (ber. 2,25). Im Vinylbromid hat die C'—Br-Bindung das Moment $1,5 - a'$, also dasselbe wie die entsprechende Bindung im Brombenzol. Das vorgeschlagene Verf. unterscheidet sich von der analogen Zerlegung der Molekularrefraktion darin, daß z. B. im Äthyläthylen nicht die Doppelbindung (wie bei der Molekularrefraktion), sondern die Gruppe



C—C' für das Moment verantwortlich ist. (Compt. rend Acad. Sciences **192**. 1455—57. 8/6. 1931.)

BERGMANN.

Ernst Bergmann und **Leo Engel**, *Dipolmoment und räumlicher Bau einiger anorganischer Halogenide*. (Vgl. die vorl. Mitt., C. **1931**. II. 1106.) Die Dipolmomente anorgan. Halogenide werden unter Luft- u. Feuchtigkeitsausschluß gemessen. Der übliche Kondensator konnte nicht verwendet werden, weil die Halogenide Metall angreifen. Es wird eine Neukonstruktion beschrieben, bei der die beiden Belegungen noch von Glasschichten überzogen sind, zwischen denen sich die zu untersuchende Lsg. befindet. Deren DE bzw. ihr Unterschied $\Delta \epsilon$ gegen reines Bzl. errechnet sich nach einer komplizierteren Gleichung als gewöhnlich; jedoch muß zur Berechnung nur die Drehung des Vergleichskondensators zusätzlich bekannt sein, wenn der Meßkondensator mit einer Eichsubstanz gefüllt ist, als die Anisol gewählt wird. Ableitung der Formel u. Versuchstechnik s. im Original. Die erhaltenen Werte sind schon referiert worden, für Antimontrichlorid wird der genauere Wert $4 \cdot 11 \times 10^{-18}$ elektrostat. Einh. angegeben. — Es wird versucht, aus den Dipolmomenten Aussagen über den räumlichen Bau der betreffenden Verb. zu gewinnen. Das endliche Moment des Antimontetrachlorids u. Eisenpentacarbonyls beweist, daß solche Verb. nicht ebene Fünfecke mit dem Zentralatom in der Mitte, oder trigonale Pyramiden darstellen, sondern nur fünfseitige Pyramiden mit dem Zentralatom an der Spitze bzw. vierseitige Pyramiden mit dem Zentralatom auf der Höhe sein können. Letzteres ergibt sich aus der tetragonalen Krystalstruktur des PCl_5 u. den chem. Eig. dieser Verb. ebenso wie aus den wellenmechan. Überlegungen von L. PAULING (C. **1931**. II. 185). Die Messungen von SIMONS u. JESSOP (C. **1931**. II. 18) am PCl_5 u. SbCl_5 , nach denen diese Verb. höchstens ein sehr kleines Moment besitzen, halten Vff. wegen der verwendeten Methodik nicht für beweisend. — Da alle untersuchten Verb. AX_3 endliche Momente besitzen, sind sie nicht eben, sondern dreiseitige Pyramiden, was auch der Ramaneffekt, sowie für PCl_3 die interferometr. Unters. durch R. WIERL (C. **1931**. I. 2968) gezeigt hat. (Vgl. die folgende Arbeit.) Während SiCl_4 u. TiCl_4 das Moment 0 besitzen wie CCl_4 u. demnach tetraedr. Struktur wie letzteres besitzen dürften, beweist das endliche Moment des SnCl_4 , daß es eine vierseitige Pyramide darstellt. Diese Ausnahmestellung wäre unter der Annahme verständlich, daß SnCl_4 eine Ionenverb. ist, da der Radienquotient $\text{Sn}/\text{Cl} = 0,392$ tetraedr. Struktur ausschließt. (Nach derselben Rechenmethode kommen CCl_4 u. SiCl_4 , nicht aber TiCl_4 als Tetraeder heraus.) Da die fraglichen Verb. aber sicher keine Ionenverb. sind, wie die Größe des Cl-Cl-Abstandes in ihnen u. die Existenz von Ramanlinien beweist, muß eine andere Erklärung gesucht werden (vgl. das folgende Ref.). Selen- u. Tellurtetrachlorid, AsJ_3 u. SbBr_3 , ebenso HgCl_2 u. PCl_5 waren in dipolfreien Solventien zu wenig löslich, um die Dipolmomente zu bestimmen, ebenso Molybdänpenta- u. Wolframhexachlorid, deren Lsgg. überdies noch fertig sind. PBr_3 ist in Br_2 zwar genügend löslich, doch bedingte die Leitfähigkeit solcher Lsgg. eine zu große Dämpfung der elektr. Schwingungen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. **13**. 232—46. Juli 1931. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) BERGM.

Ernst Bergmann und **Leo Engel**, *Energetische Betrachtungen an anorganischen Halogeniden. Eine neue Methode zur Bestimmung von Atomradien*. Vff. suchen die aus den Dipolmomenten sich ergebenden räumlichen Strukturen der anorgan. Halogenide (vgl. vorst. Ref.) energet. zu begründen, u. zwar im Anschluß an F. HUND (C. **1925**. II. 262) unter den Voraussetzungen, daß es keine gerichteten Valenzen gibt, sondern daß punktförmige, geladene Partikeln vorliegen, deren Polarisierung die „Valenzrichtungen“ erzeugt, daß also die Atombindung eine weitgehend deformierte Ionenbindung darstellt, u. daß weiter die Halogenatome X in den Verb. AX_2 , AX_3 u. AX_4 gleichwertig sind. HUND hat die Gleichwertigkeit nicht vorausgesetzt, sondern gefolgert, wozu er noch ein Abstoßungsgesetz einführen mußte; Vff. zeigen, daß dieses für die vorliegenden Betrachtungen belanglos ist. Unter diesen Voraussetzungen wird gezeigt, daß die ebene Konfiguration für Verb. AX_3 instabil, die pyramidale stabil ist, weil der partielle Differentialquotient von φ/e^2 (φ elektrostat. Potential, e Ladung eines Halogenatoms, über deren Größe keine Aussage gemacht zu werden braucht) nach b (Abstand Halogen—Halogen) für $b = a/\sqrt{3}$ (d. h. ebene Konfiguration; a Abstand A—X) in jedem untersuchten Fall > 0 ist. Dabei wird die Ableitung des Potentials φ der nicht-elektrostat. Abstoßungskräfte zwischen den Halogenen nach b als sehr klein (vgl. BORN u. HEISENBERG, C. **1924**. I. 425) vernachlässigt u. a durch folgende Überlegung gewonnen: das Moment des Moleküls ist gleich dem Moment der punktförmigen Ladungen, geschwächt durch das Moment der Polarisierungen. Letzteres ist stets kleiner

als ersteres; man erhält so, wenn das Moment von 0 verschieden ist, die Gleichung $a \cong \sqrt{\frac{3P_E}{4\pi N}}$, die aus der Elektronenpolarisation P_E einen Minimalwert von a abzuleiten gestattet; dieser ist, wie gezeigt wird, von dem wirklichen Wert nur wenig verschieden. Die analoge Überlegung führt dazu, daß für SnCl_4 als stabilste Konfiguration die vierseitige Pyramide in Frage kommt, während sich für SiCl_4 u. CCl_4 zumindest keine Bevorzugung dieser Konfiguration vor dem Tetraeder ergibt. Für TiCl_4 sollte hingegen — wie diese Rechenweise ergibt — die Pyramide dem Tetraeder gegenüber etwas begünstigt sein, was nach Ausweis des Moments nicht der Fall zu sein scheint. — Es wird ausführlich nachgewiesen, daß in obigem Ausdruck das Ungleichheitszeichen ohne großen Fehler durch das Gleichheitszeichen ersetzt werden kann, u. daß auch für Verb. AX u. AX_2 , wofern nur das Moment von 0 verschieden ist, dieselbe Beziehung gilt, die aus P_E den Abstand Zentralatom—Halogen u. bei bekanntem Radius des einen den des anderen Partners zu berechnen gestattet. Es werden die P_E folgender Verb.: HgCl_2 , HgBr_2 , HgJ_2 , BCl_3 , BBr_3 , AlBr_3 , PCl_3 , PBr_3 , AsCl_3 , AsBr_3 , SbCl_3 , SbBr_3 , SnCl_4 , CCl_4 , CBr_4 , SiCl_4 u. TiCl_4 gemessen u. nach obiger Formel (außer für die Kohlenstoffhalogenide, SiCl_4 u. TiCl_4) die Abstände bestimmt. Aus dem Radius des Chloratoms, für den nach V. M. GOLDSCHMIDT 1,07 Å angenommen wird, errechnen sich folgende Radien der in den Chloriden enthaltenen Zentralatome: B 1,01, P 1,17, As 1,21, Sb 1,25, Sn 1,41, Hg 1,33, was bis auf das Hg mit Literaturwerten gut übereinstimmt. Setzt man für den Bromradius abweichend von den vorliegenden Zahlen (1,10 bzw. 1,43) 1,31, so erhält man für B 1,00, P 1,18, As 1,24, Sb 1,21, Hg 1,48 Å als Radien. Aus dem a -Wert des HgJ_2 ergibt sich der Jodradius zu 1,87 Å, also viel zu groß, was vielleicht durch Meßfehler oder vielleicht auch dadurch bedingt ist, daß HgJ_2 keine homöopolare Verb. mehr ist (vgl. BILTZ u. KLEMM, C. 1926. II. 349). Der a -Wert für AlBr_3 ist mit 2,04 zu klein (Vorliegen von Komplexen in CS_2 ?). Nach der allgemeinen Formel erhält man erwartungsgemäß für die dipolfreien Moll. CCl_4 u. CBr_4 falsche a -Werte, überraschenderweise jedoch für TiCl_4 u. SiCl_4 annähernd die richtigen. — Mit derselben Formel wird auch der Abstand A—X für die gasförmigen Verb. H_2S , H_3P , CH_4 , NH_3 , H_2O , PCl_3 , CCl_4 u. der Radius der beteiligten Atome bestimmt; wieder ist die Übereinstimmung bis auf CH_4 u. CCl_4 gut. Für die Halogenwasserstoffe liegen die aus dem P_E erhaltenen Werte von a (HCl 1,38; HBr 1,50; HJ 1,74) zwischen der Radiensumme u. den spektroskop. ermittelten Abständen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 13. 247—67. Juli 1931. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

BERGMANN.

Overton Luhr und **Norris E. Bradbury**, *Die Beweglichkeit gealterter Ionen in Luft*. Der Rekombinationskoeffizient von Ionen nimmt beim Altern ständig ab (vgl. LUHR, C. 1930. II. 3709); dieser Effekt könnte durch die Bldg. von Ionenhaufen bedingt sein. Vff. messen daher die Beweglichkeit der Luftionen in Abhängigkeit vom Alter. Es wird aber keine Änderung der Ionen-Beweglichkeit in Zeiten bis zu 1 Sek. beobachtet; die Beweglichkeit der positiven Ionen ist 1,64 u. die der negativen 2,25 $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1} \text{Volt}^{-1}$. In feuchter Luft sinkt die Ionenbeweglichkeit auf 1,4 bzw. 1,8. Für die Abnahme der Rekombinationskoeffizienten kann keine befriedigende Erklärung gegeben werden. (Physical Rev. [2] 36. 1394—97. 15/10. 1930. Univ. of California, Physical Labor.)

LORENZ.

E. R. Wagner, *Die Zersetzung von Eisenoxyd in Vakuumröhren*. Vf. beobachtet beim Betrieb einer Röhre der Type „245“ mit oxydierter Eisenanode das Freiwerden von Gas. Wenn das Potentialgefälle auf 300 V/cm erhöht wird, wird das Gas fast momentan abgegeben. Es wird angenommen, daß die Zers. des Eisenoxyds entweder allein durch das Elektronenbombardement oder gleichzeitig durch Elektronenbombardement u. Elektrolyse bewirkt wird. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 59. 3 Seiten. 1931. Brooklyn, N. Y., Duovac Radio Tube Corp. Sep.)

DÜSING.

Malcolm Fraser, *Die elektrische Leitfähigkeit von Aluminiumeinkristallen in Richtungen, die in verschiedenen Winkeln zu den Kristallachsen geneigt sind*. Der spezif. Widerstand von Al-Einkristallen hoher Reinheit (bis 99,95%) ist innerhalb der Meßgenauigkeit (1%) unabhängig von der Orientierung zu den Kristallachsen; er ist etwa 1% größer als bei dem Al, aus dem die Einkristalle hergestellt wurden, was auf der Anreicherung der Verunreinigungen während des langdauernden Herst.-Prozesses der Einkristalle beruhen dürfte. (Philos. Magazine [7] 12. 112—29. Juli 1931. Oxford, Clarendon Labor.)

LORENZ.

S. A. Schtschukarew und R. A. Müller, *Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von Glas. System $B_2O_3 + Na_2O$* . (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoj Chimii] 1. 625—61. 1930. — C. 1930. II. 3376.) KLEVER.

L. Bruninghaus, *Über die elektrische Leitung dünner Schichten flüssiger Kohlenwasserstoffe*. (Ann. Office Nat. Combustibles liquides 6. 75—77. Jan.-Febr. 1931. — C. 1931. II. 203.) SCHNURMANN.

Victor Spitzin und Al. Tscherepneff, *Das Leitvermögen von geschmolzenen Natriumwolframat*. Vf. untersuchten mit Hilfe einer besonderen Elektrodenanordnung das spezif. Leitvermögen geschmolzener saurer Wolframate von der Zus. $Na_2O : WO_3 = 1 : 1$ bis $1 : 6$ in dem Temp.-Gebiet $750—900^\circ$ u. stellen fest, daß mit wachsender WO_3 -Konz. die spezif. Leitfähigkeit sinkt, bei der Zus. $1 : 4$ bis $1 : 4,5$ u. mehr aber konstant wird. Gleichzeitig tritt Trübung auf. Mit wachsender Temp. nimmt sie zu. Außerdem zeigt sich bei steigender Temp. Konvergenz der Leitvermögen von Wolframat verschiedener Zus. Die beiden Erscheinungen werden auf Dissoziation zurückgeführt. Das Sinken der Leitfähigkeit mit wachsendem WO_3 -Geh. wird dadurch erklärt, daß das Wolframat-Ion durch die WO_3 -Anlagerung größer u. weniger beweglich wird. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 198. 276—86. 10/6. 1931. Moskau, 1. Staatl. Univ.) ELST.

Bodo Brendel, *Die Dispersion der Leitfähigkeit der Elektrolyte*. Es wird gezeigt, daß die von DEBYE u. FALKENHAGEN vorausgesagte Leitfähigkeitsänderung starker Elektrolyte im hochfrequenten Feld vorhanden ist u. daß sich die theoret. Überlegungen, die nur als Grenzesetz für unendliche Verdünnungen gedacht sind, experimentell bestätigen lassen. Zur Messung der relativen Änderung der Leitfähigkeit eines Elektrolyten gegen einen Vergleichselektrolyten wurde eine schon früher beschriebene (vgl. C. 1931. I. 428) Vergleichs-Resonanzmethode angewendet. Die an $MgSO_4$, $CuSO_4$, $La(NO_3)_3$, $K_4Fe(CN)_6$, $NaCl$, H_2SO_4 , HCl , $Ba(OH)_2$, KOH , $HgCl_2$, $CH_3 \cdot COOH$, $ZnSO_4$ u. $CdSO_4$ gewonnenen Werte zeigen eine gute Bestätigung der theoret. Rechnungen in Hinsicht auf die Größe u. die Konz., Frequenz- u. Temp.-Abhängigkeit des Effektes. (Physikal. Ztschr. 32. 327—36. 15/4. 1931.) DÜSING.

Otto Neese, *Über eine Anwendung der Barettermethode auf elektrolytische Messungen*. Vf. benutzt die von M. WIEN (Physikal. Ztschr. 31 [1930]. 793) beschriebene *Barettermethode* zur gleichzeitigen Messung von DE. u. Leitfähigkeit eines Leiters bei Hochfrequenz, um den von DEBYE u. FALKENHAGEN (vgl. C. 1928. II. 2105) für Elektrolyte errechneten Dispersionseffekt der Leitfähigkeit messend zu verfolgen. Die Fehlerquellen werden diskutiert, insbesondere der Fehler, der bei Parallelschaltung von Kapazitäten durch Selbstinduktion der Zuleitungen verursacht wird. Als Anwendungen der Methode werden die Ergebnisse einiger Messungen bei einer Frequenz $\omega = 2\pi n = 4,35 \cdot 10^7$ an $NaCl$, $MgSO_4$ u. $Ba_3[Fe(CN)_6]$ in wss. Lsg. u. an $MgSO_4$ u. $Ba_3[Fe(CN)_6]_2$ in 50% Zuckerlsg. mitgeteilt. Die Leitfähigkeit aller Lsgg. betrug $\kappa = 3,6 \cdot 10^{-3}$ [$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$]. Die Ergebnisse der Messungen der Leitfähigkeit u. der DE. entsprechen in wss. Elektrolyten ungefähr der DEBYE-FALKENHAGENschen Theorie. Die Meßgenauigkeit beträgt bei Anwendung auf elektrolyt. Messungen für die Leitfähigkeit $0,5\%$, für die Kapazität $0,3\%$. Die Hauptunsicherheit entsteht durch Temp.-Differenzen im Meßgefäß. (Ann. Physik [5] 8. 929—55. 10/4. 1931. Jena, Physikal. Inst. d. Univ.) DÜSING.

W. A. Kargin, *Über die elektrolytische Dissoziationskonstante von Wasserstoff-superoxyd*. (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoj Chimii] 1. 377—80. 1930. — C. 1930. I. 1272.) KLEVER.

James W. Mc Bain, Pierre J. van Rysselberge und W. A. Sance, *Der Dissoziationsgrad und die Ionen von Cadmiumjodid in wässrigen Lösungen*. Es werden die EK. der Kette $Cd | CdJ_2 | KCl$ gesätt. | KCl (0,1-n.), $Hg_2Cl_2 | Hg$ für CdJ_2 -Konz. von 0,001—0,4-molar gemessen. Unter Benutzung der allgemeinen Gleichung für die Ionenwanderung von LAING (C. 1924. II. 1566) werden die Konz. u. Beweglichkeiten der komplexen Kationen u. Anionen berechnet. Die Summe der Konz. der einfachen Ionen ist nahezu den Aktivitätskoeffizienten gleich. Für den schwachen Elektrolyten CdJ_2 ist die Gesamtdissoziation nur wenig größer, als der Leitfähigkeitstheorie von ARRHENIUS entspricht. Es wurden weiter die Diffusionskoeffizienten für Lsgg. von CdJ_2 im Bereich von 0,005—0,5-molar gemessen u. daraus die Beweglichkeit des CdJ_2 -Mol. u. die Dissoziation von 0,005-molar CdJ_2 abgeleitet. (Journ. physical Chem. 35. 999—1010. April 1931.) COHN.

Eugen Wertyporoch, *Die Leitfähigkeit des Aluminiumbromids in nichtwässrigen Lösungen*. Vf. teilt das experimentelle Material mit, auf das sich die Schlußfolgerungen

von WOHL u. WERTYPOROCH (C. 1931. II. 1118) stützen. Bestimmt wurde die Leitfähigkeit von AlBr_3 in Ä. u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, ihre Beeinflussung durch Zusatz organ. Verb., u. in Aceton u. Äthylbromid. Mitgeteilt werden ferner Überführungsvers. u. Vers. über die Bldg. von Dihydroderiv. des Bzl. bei Einw. von AlBr_3 . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1369—80. 10/6. 1931. Danzig, Techn. Hochschule, Organ.-Chem. Lab.) LOR.

André Kling und Arnold Lassieur, *Über den Wasserstoffexponenten des Wassers*. Ausführlichere Mitt. zu C. 1931. I. 230. 1930. I. 340. (Ann. Chim. [10] 15. 201—27. März 1931.) LORENZ.

M. C. Potter, *Messung der Elektrizität, die bei Abbaureaktionen organischer Verbindungen frei wird*. Vf. weist nach, daß beim fermentativen Abbau von Zucker Elektrizität frei wird. (Nature 127. 554—55. 11/4. 1931. Corley Croft, New Milton, Hauts.) LORENZ.

J. H. Wolfenden, *Messung der Elektrizität, die bei Abbaureaktionen organischer Verbindungen frei wird*. Vf. kann mit reinem Material die Ergebnisse von POTTER (vorst. Ref.) nicht bestätigen. (Nature 128. 68. 11/6. 1931. Oxford, Balliol u. Trinity Coll. Labor.) LORENZ.

A. S. Afanasjew, *Einfluß des Lösungsmittels auf die elektromotorischen Kräfte von Halogensilber-Ketten*. Mischungen von Äthyl- und Methylalkoholen mit Wasser. Ausführlichere Wiedergabe der C. 1930. II. 2747 referierten Arbeit. (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 1. 749—59. 1930.) KLEVER.

C. J. Gorter, *Die theoretischen Magnetonzahlen in Weisschen Einheiten*. Vf. stellt die experimentellen Magnetonzahlen der Ionen der seltenen Erden mit den nach HUND berechneten u. die experimentellen Werte für Ionen der Fe-Gruppe (V, Ti, Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Cu) mit den nach HUND, LAPORTE u. SOMMERFELD u. BOSE u. STONER berechneten zusammen. (Nature 128. 68—69. 11/6. 1931. Leyden, Reichs- Univ. Natuurk. Labor.) LORENZ.

O. Stierstadt, *Die Widerstandsänderung ferromagnetischer Stoffe in Magnetfeldern*. II. (I. vgl. C. 1931. I. 3217.) Die Widerstandsänderung im transversalen Feld wird an sehr reinem Elektrolyteisen gemessen, das gasfrei u. annähernd spektroskop. rein ist. Die Verunreinigungen sind von der Größenordnung 10^{-5} . Im Querfeld besitzt Eisen eine Widerstandsabnahme, die bei der gleichen äußeren Feldstärke bedeutend kleiner ist als im Längsfeld, hauptsächlich verursacht durch die starke Entmagnetisierung. Um d/w in Abhängigkeit vom inneren Feld B zu betrachten, wird die Magnetisierungskurve im Querfeld aus der für das Längsfeld gemessenen unter Benutzung des bekannten Entmagnetisierungsfaktors für lange, dünne Drähte abgeleitet, da die direkte Messung sehr schwierig ist. An geglühten Drähten, die wegen ihrer Reinheit sehr stark rekristallisierten, schwankt die Widerstandsänderung beim Drehen des Drahtes um seine Längsachse sehr stark, da die Effekte von der Orientierung der Einzelkristalle abhängig sind. Zusammenfassend werden die Beobachtungen im Längs- u. im Querfeld als Überlagerung zweier Effekte gedeutet, u. besonders die Temperaturabhängigkeit u. die damit zusammenhängende Vorzeichenfrage geklärt. (Metall-Wirtschaft 10. 554—56. 573—77. 10/7. 1931. Göttingen, Univ.) TRÖMEL.

W. F. Giaque und H. L. Johnston, *Über die Entropie des Wasserstoffs*. Die Größe der Entropie des Wasserstoffs beim absol. Nullpunkt wird diskutiert, wobei berücksichtigt wird, daß bei dieser Temp. 9 verschiedene Modifikationen von Orthowasserstoff vorliegen. Die Ergebnisse stimmen mit denen, die die Vff. früher gewonnen hatten (vgl. C. 1931. I. 1578), überein. Der Teilwert der Entropie, der auf den Kernspin zurückzuführen ist, wird ebenfalls als durch den 3. Hauptsatz der Wärmelehre definiert angesehen. (Physical Rev. [2] 36. 1592—93. 1930.) HEPPNER.

H. H. Storch, *Die Entropie und freie Energie von Methan*. Vf. berechnet aus den von CLUSIUS (C. 1929. I. 2733) durch Tieftemperaturmessungen ermittelten Werten der spezif. Wärme die Entropie von Methan bei 25° zu 43,39 Einheiten. Dieser Wert liegt zwischen dem Wert 42,16, der sich aus den Gleichgewichtsbest. für die Rkk. $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{C} + 2 \text{H}_2 = \text{CH}_4$ unter Benutzung der Werte von EASTMAN (U. S. Bureau of Mines Technic. Pap. 445. 1929) u. von EUCKEN u. LÜDE (C. 1929. II. 2985) für die spezif. Wärmen der einzelnen Komponenten ergibt, u. dem Wert 45,24 Entropieeinheiten, der experimentell aus der Verbrennungswärme von Methan ermittelt wurde. Auf Grund des mittleren Entropiewertes wird eine Gleichung für die freie Energie von Methan aufgestellt. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 1266—69. April 1931.) COHN.

H. Brückner, *Dampfdruckmessungen. I. Über den Dampfdruck des Nitrobenzols.* Es wird ein einfacher App. zur stat. Dampfdruckbest. angegeben. Mit dieser Apparatur wird der Dampfdruck von Nitrobenzol zwischen 0° u. 51,2° bestimmt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **199**. 91—92. 8/7. 1931. Karlsruhe, Techn. Hochsch., Gasinst.) LORENZ.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Emlyn Jones und **W. C. M. Lewis**, *Der „Thermo-Seneszenz“- (Temperatur-Älterungs)-Effekt gezeigt an Goldsolen bei erhöhten Temperaturen, und die Älterung bei Zimmertemperatur.* Die Goldsol werden einer verlängerten Dialyse (bis zu 70 Tagen) unterworfen u. das „Temp.-Älterungs“-Phänomen untersucht. Dieser Thermo-Seneszenz-Effekt wird durch eine Kontraktion der Solteilchen als Folge der Temp.-Steigerung erklärt. — Ferner wird die gewöhnliche Älterung bei Zimmertemp. untersucht. Dieser Älterungseffekt vermindert die Sol-Stabilität, was sich in einem Wachsen des Koeffizienten β der v. SMOLUCHOWSKISCHEN Gleichung für die rasche Koagulation (vgl. BUTLER, C. **1930**. II. 1674) ausdrückt u. der Ionenadsorption u. -desorption zugeschrieben wird. Durch den „Thermo-Seneszenz-Effekt“ sinkt dagegen β u. die Sol-Stabilität steigt. (Journ. physical Chem. **35**. 1168—73. April 1931.) COHN.

W. A. Kargin, *Über die Koagulation von Kolloiden durch Elektrolyte. VII. Untersuchung des Koagulationsprozesses von WO₃-Solen.* (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **1**. 361—76. 1930. — C. **1930**. I. 22.) KLEVER.

Herbert L. Davis und **John W. Ackerman**, *Der Einfluß von Gelatine und Salzen auf Kongorot.* In Mischungen von Gelatine u. Kongorot scheinen die einzelnen Solkomponenten unabhängig voneinander zu existieren, indem Kongorot die Gelatine nur so schwach adsorbiert, daß kaum eine Schutzwirkg. im üblichen Sinne stattfindet. Jedoch wird die Fällbarkeit durch Salze stark herabgesetzt oder ganz verhindert. Salze, welche Gelatine verflüssigen u. Salze, welche Gelatine fällen, haben einen verschiedenen Einfluß auf die Färbung von Baumwolle aus den gemischten Kongorot-Gelatinenolen. Beide Salztypen steigern die Adsorption der Farbe aus den gemischten Solen, wobei die verflüssigenden Salze, infolge ihrer peptisierenden Wrkg. auf die Gelatine, stärker wirken. (Journ. physical Chem. **35**. 972—87. April 1931.) COHN.

D. L. Talmud, *Hydrophile und hydrophobe Pulver in Benzol-Wassergemischen.* Vorl. Mitt. (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **1**. 583—85. 1930. — C. **1930**. I. 3284.) KLEVER.

Alfred W. Porter, *Über die Berechnung der Oberflächenspannung aus dem Anstieg von Flüssigkeiten in capillaren Röhren.* (Vgl. C. **1931**. II. 691.) Mathemat. Behandlung der Frage der Berechnung der Capillarkonstanten u. die theoret. Beschreibung der capillaren Oberfläche von engen Röhren. (Trans. Faraday Soc. **27**. 205—10. Mai 1931.) COHN.

D. L. Talmud und **N. M. Lubman**, *Neue Mikromethode zur Bestimmung von Grenzwinkeln.* (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **1**. 413—17. 1930. — C. **1930**. II. 702.) KLEVER.

Fred Fairbrother und **Mark Balkin**, *Untersuchungen über Elektroendosmose.* Teil V. *Die Elektroendosmose und Oberflächenleitfähigkeit von Chlorwasserstofflösungen in Benzol und anderen Lösungsmitteln gegen eine Glasoberfläche.* (IV. vgl. C. **1931**. I. 3661.) Nach den Unters. von COEHN (Ann. Physik **64** [1898]. 217; [4]. **30** [1909]. 777) zeigt Bzl. mit HCl versetzt eine geringe Elektroendosmose; dies wurde darauf zurückgeführt, daß durch den Zusatz von HCl die Leitfähigkeit erhöht wird. Da nun in den Verss. von COEHN anscheinend feuchter HCl verwendet wurde, wiederholen Vff. die Verss. mit trockenem HCl u. trockenem Bzl., CCl₄, Cyclohexan u. Cyclohexen in der in IV. (l. c.) beschriebenen Apparatur. Nur Bzl. zeigt mit größeren Mengen HCl eine beträchtliche Elektroendosmose, bei Cyclohexen ist der Effekt klein u. schlecht reproduzierbar. Das Glas ist positiv geladen. Die Lsgg. in den vier Lösungsm. zeigen Oberflächenleitfähigkeit. Diese wird nun genauer gemessen. Das Leitfähigkeitsgefäß muß mehrmals mit der zu untersuchenden Lsg. ausgespült werden, bis die Leitfähigkeit einen konstanten Wert zeigt. Die Eigenleitfähigkeit der Lösungsm. ist zu vernachlässigen; die Oberflächenleitfähigkeit der mit Glaspulver versetzten HCl-Lsgg. liegt in der Größenordnung 10⁻¹⁰ Ohm⁻¹, außer bei Cyclohexan, in dem die Lsg. bei Ggw. von Glaspulver nur zehnmal stärker leitet als das reine Lösungsm.; mit wachsendem HCl-Geh. steigt die Oberflächenleitfähigkeit an. — Die Oberflächenleitfähigkeit ist nicht durch Elektroendosmose verursacht; wahrscheinlich rührt sie her von HCl-Moll., die in der Grenzfläche unter Änderung ihrer Eigg. adsorbiert sind. Dies kann bereits

durch die Adsorption des Dipols an den polaren festen Körper (Glas) bedingt sein, oder durch das von der Oberfläche sehr fest gebundene W., so daß schemat. bei der Adsorption des HCl folgender Vorgang eintritt: $\text{Glas} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} = \text{Glas} \cdot \text{H}_3\text{O} + \text{Cl}'$. Dies würde die positive elektrokinet. Ladung der Oberfläche erklären, u. zum mindesten auch die sehr große Oberflächenleitfähigkeit, die auch bei sorgfältig getrocknetem Glas zunächst auftritt. Die Rolle des Lösungsm. auf diese Ionisation ist noch nicht geklärt. — Die Löslichkeiten von HCl werden bestimmt: in Bzl. (20° , 760 mm) 16,91 g/l Lsg.; in CCl_4 (20° , 760 mm) 6,19; in Cyclohexan (18° , 752 mm) 4,86; in Cyclohexan ($18,6^\circ$, 765 mm) 12,29. (Journ. chem. Soc., London 1931. 1564—78. Juni. Manchester, Univ.) LORENZ.

E. N. da C. Andrade, *Ein Viscositätsparadox.* Vf. entwickelt mathemat. die paradoxe Tatsache, daß der axiale Fluß u einer viscosen Fl. in dem Zwischenraum zwischen zwei konzent. Zylindern mit den Radien r_0 u. r_1 gleich Null ist für den Fall r (Abstand irgend eines Punktes von der Röhrenachse) = r_1 u. $r = 0$, u. daß gleichzeitig $u = u_{\text{max}}$. ist für $r = 0$. (Trans. Faraday Soc. 27. 201—03. Mai 1931.) COHN.

M. Paul Woog, *Die Notwendigkeit, die Koeffizienten der absoluten inneren Reibung für die praktische Messung der inneren Reibung anzuwenden.* (Vgl. C. 1931. II. 1114.) Vf. hält die Messung der inneren Reibung in willkürlichen Einheiten nicht für zweckmäßig. Besprechung der techn. u. wissenschaftlichen Meßmethoden. (Bull. Inst. Pin 1931. 23—24. 41—47. 15/2. 1931. Ecole Nationale Supérieure du Petrol.) LORENZ.

V. Sihvonen, *Die Valenzwärme und die Adsorption.* (Vgl. C. 1929. I. 1906. 2861.) (Ann. Acad. Scientiarum Fennicae Serie A. 30. No. 7. 3—13. 1930. Helsinki.) LESZ.

H. Fischgold und **R. Ammon**, *Beitrag zur asymmetrischen Adsorption.* Eine opt. auswählende Adsorption ist zu erwarten bei opt.-akt. Stoffpaaren, die in Lsg. Diastereomere (*l-A d-B*, *l-A l-B*) bilden können. Es wird die auswählende Adsorption von Gemischen rac. Mandelsäure in Ggw. eines Alkaloids (Chinin-, Chinidinchlorid) an Tierkohle untersucht. Nach der Adsorption wird die in der Lsg. vorhandene Mandelsäure vom Alkaloid getrennt u. quantitativ gewonnen. Sie ist in allen Fällen opt.-akt. Die Diastereomeren werden verschieden stark adsorbiert, Chinin-*l*-Mandelat z. B. stärker als das *d*-Mandelat. Adsorbierbarkeit u. Löslichkeit gehen nicht parallel. Die Adsorption führt zu echten Gleichgewichten, die von der Reihenfolge der Adsorption der Komponenten unabhängig sind. (Biochem. Ztschr. 234. 39—45. 5/5. 1931. Berlin, Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) LINDAU.

B. Bruns und **A. Frumkin**, *Zur Theorie der Wasserstoffelektrode. Über den Mechanismus der Alkaliabsorption durch platinisierte Kohle in einer Wasserstoffatmosphäre.* (Vgl. C. 1931. II. 826.) Inhaltlich ident. mit der C. 1930. I. 3283 referierten Arbeit. (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 1. 219—32. 1930. Moskau, Karpow.-Inst. für Chem.) KLEVER.

S. Wassiljew und **A. N. Frumkin**, *Über die Vergiftung von Platin auf platinierter Kohle.* (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 1. 663—71. 1930. — C. 1931. I. 38.) KLEVER.

B. Anorganische Chemie.

Alfred Stock und **Werner Wustrow**, *Analyse der Zersetzungsprodukte des Kohlenoxychlorides.* Die zur Unters. des therm. Zerfalls von COCl_2 (vgl. nachfolgende Ref.) benötigten Analysenmethoden werden geschildert. Es handelt sich um die Best. der Gemische von CO , Cl_2 , C_2Cl_6 , CCl_4 , COCl_2 , HCl u. CO_2 . Die Unters. geschah in der STOCKSchen Apparatur. — Zunächst wird mit fl. Luft alles bis auf CO kondensiert, danach wird Cl_2 mit Hg-Dampf entfernt; C_2Cl_6 kann durch fraktionierte Kondensation bei -20° entfernt werden. Wenn COCl_2 nur in geringer Menge zugegen, dann kann CCl_4 bei -100° kondensiert werden. Das restliche Gemisch von COCl_2 , CO_2 u. HCl wird nach Best. des Gesamtvolumens mit Na-Amalgam behandelt; aus dem Vol. des entstandenen CO ergibt sich COCl_2 , aus dem H_2 -Vol. HCl u. aus der Differenz das CO_2 . Bei Abwesenheit von COCl_2 läßt sich nach Best. von Cl_2 mit Hg u. Kondensation von CCl_4 das übrigbleibende CO_2 -HCl-Gemisch trennen durch Lösen des HCl in wenig W. u. Absorption des CO_2 in NaOH . Bei Ggw. von viel COCl_2 wird CO u. Cl_2 wie oben bestimmt. Der Rest (CCl_4 , COCl_2 , CO_2 , HCl) nach Messung des Volumens kondensiert u. auf -100° abgekühlt; ein Teil wird unter Schütteln langsam abdestilliert; im Destillat neben COCl_2 alles CO_2 u. HCl , im Rückstand neben COCl_2 alles CCl_4 . Der Rückstand wird mit KOH behandelt, CCl_4 gemessen. Das Destillat wird vergast u. nach 24 Stdn. unter

Anwendung eines porösen Hg-Ventils in zwei Teile zerlegt. In einem Teil wird CO_2 durch Behandeln mit Anilin bestimmt, im andern Teil HCl mittels Na-Amalgam, wobei in dem dabei auftretenden Gemisch von CO u. H_2 ersteres mit Cu-I-Salzlsg. absorbiert, letzteres durch Verpuffen mit O_2 auf seine Reinheit geprüft wird. COCl_2 ergibt sich aus der Differenz des Gesamtvol. des Restes u. der Summe der Einzelvoll. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **195**. 129—39. 17/1. 1931. Karlsruhe, Chem. Inst. der Univ.) LOR.

Alfred Stock, Werner Wustrow, Hermann Lux und Hans Ramser, *Die Zersetzung des Kohlenoxychlorides in der Wärme*. II. (I. vgl. C. **1925**. II. 1651.) Thermodynam. Berechnung ergibt, daß COCl_2 beim Erwärmen nicht nur in $\text{CO} + \text{Cl}_2$, sondern auch nach $2\text{COCl}_2 = \text{CO}_2 + \text{CCl}_4$ zerfallen sollte (vgl. I.) Bei den früheren Unterss. konnte nur der CO-Zerfall, aber kein nennenswerter CO_2 -Zerfall festgestellt werden (vgl. I.). Vff. versuchen nun unter Anwendung der vollständigeren Analysenmethoden (vgl. vorst. Ref.) die Ergebnisse zu sichern, insbesondere festzustellen, ob das in I. beobachtete Auftreten geringer CCl_4 -Mengen wirklich dem CO_2 -Zerfall entstammt. Das Ergebnis der neuerlichen Unters. ist: bei 400° findet ein CO_2 -Zerfall des COCl_2 ohne Katalysator oder mit AlCl_3 , SiO_2 oder akt. Kohle nicht statt; das bei Ggw. von C als Katalysator beobachtete Auftreten von CCl_4 wird auf eine sekundäre Rk. zwischen C u. Cl_2 zurückgeführt. — Da die Rk. $2\text{COCl}_2 = \text{CO}_2 + \text{CCl}_4$ von der COCl_2 -Seite her nicht zu verwirklichen war, wird versucht, ob sich die Rk. von der andern Seite aus erreichen läßt. Gemische von CO_2 u. CCl_4 werden bei Ggw. von akt. Kohle als Katalysator auf 400° erhitzt. Es wird kein Anzeichen einer COCl_2 -Bldg. beobachtet. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **195**. 140—48. 17/1. 1931. Karlsruhe, Techn. Hochsch., Chem. Inst.) LORENZ.

Alfred Stock, Hermann Lux und Werner Wustrow, *Die Bildung von CCl_4 aus den Elementen*. In den vorangehenden Verss. (vgl. vorst. Ref.) war das Auftreten von CCl_4 auf eine Nebenrk. zwischen C u. Cl_2 zurückgeführt worden. Thermodynam. läßt sich vorhersagen, daß sich bei mittleren Temp. reichlich CCl_4 aus den Elementen bilden sollte. Nach den Unterss. von BODENSTEIN u. GÜNTHER (vgl. C. **1930**. II. 351) stellt sich das Gleichgewicht zu langsam ein, als daß es prakt. verwertbar wäre. Vff. stellen fest, daß bei sehr langer Rk.-Dauer (gegen 100 Stdn.) u. Verwendung von Katalysatoren (Filterstoffkohle) größere Mengen CCl_4 aus den Elementen bei Temp. zwischen 400 bis 600° gebildet werden. Ein Gleichgewicht war bei der langen Rk.-Dauer, allerdings bei geringer Kontaktfläche, noch nicht erreicht. Die gefundenen CCl_4 -Mengen übertreffen die nach der NERNST'schen Näherungsformel errechneten. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **195**. 149—57. 17/1. 1931. Karlsruhe, Techn. Hochsch., Chem. Inst.) LOR.

D. S. Slawina, *Chemisch reines Kalium- und Natriumnitrit*. Reines NaNO_2 kann durch Umkrystallisieren des käuflichen Salzes leicht hergestellt werden. KNO_2 kann durch Krystallisation nicht von KNO_3 u. KCl befreit werden, sondern rein nur durch doppelte Umsetzung mit AgNO_3 dargestellt werden. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. **406**. Transact. Inst. Pure Chem. Reagents Nr. 10. 21—35. 1930.) SCHÖNFELD.

E. Cornec und A. Spack, *Das ternäre System: Wasser, Natriumnitrat, Natriumjodat*. Die Unterss. der Vff. bestätigen die Ergebnisse von FOOTE u. VANCE (C. **1930**. I. 1754); es wird das Temp.-Bereich von 0 — 100° untersucht. (Bull. Soc. chim. France [4] **49**. 582—94. April 1931.) LORENZ.

Heinrich Kraut und Hans Humme, *Über das Gel des Dialuminiumhydroxyds und seine Umwandlungen*. (XIII. Mitt. über Hydrate und Hydrogele von R. Willstätter und H. Kraut.) (XII. Mitt. vgl. C. **1929**. II. 2425.) Das Dialuminiumhydroxyd von der Formel $(\text{HO})_2 \cdot \text{Al} \cdot \text{O} \cdot \text{Al} \cdot (\text{OH})_2$ wird durch Eingießen einer Aluminiumsulfatlsg. in den 12-fachen Überschuß einer 15%ig. Ammoniaklsg. unter stärkstem mechan. Rühren bei 48° dargestellt. Die Temp. steigt dabei auf 50° u. wird unter Rühren weiter $\frac{1}{2}$ Stde. auf 48 — 50° gehalten. Nach dem Filtrieren der sehr voluminösen Fällung wird häufig mit W. dekantiert. Nach 2 Tagen hat das Gel dann die ungefähre Zus. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — Es verwandelt sich bei Zimmertemp. unter W., rascher unter verd. NH_3 , in die stabilere Modifikation eines Trihydrats, das durch Aufnahme von Röntgeninterferenzen als Bayerit erkannt wurde. Dadurch, daß der Bayerit im Gegensatz zum Dihydrat von ganz verd. (0,1%) HCl nicht peptisiert wird, kann in jedem Stadium der Alterung das Gemisch von Bayerit u. Dialuminiumhydrat wieder zerlegt werden. Die früheren B-Präparate stellten keine einheitlichen chem. Individuen dar, sondern waren beliebige Zwischenstadien der Alterung des Dihydrats zum Trihydrat. — Beim Aufbewahren des Dialuminiumhydroxyds unter W. über 60° tritt Abspaltung des

chem. gebundenen W. unter Bldg. von Polyhydroxyden der Sorte A ein, die auch hochdispers sind, aber keiner chem. Alterung durch Änderung des W.-Geh. unterliegen, wenn sie $< 27\%$ W. enthalten. Alle Präparate mit höheren W.-Gehh. verwandeln sich dagegen in Bayerit. — Trotz der hohen Dispersität liefert das Dialuminiumhydrat wohl ausgebildete Debyeogramme mit den Interferenzlinien des *Böhmits*. Die Umwandlung des Dihydroxyd in Bayerit ist durch die Änderung der Röntgendiagramme gut zu verfolgen. Es handelt sich dabei, wie durch die unterschiedliche Peptisierbarkeit beider Bestandteile in $0,1\%$ ig. HCl experimentell nachgewiesen werden kann, um einen einmaligen diskontinuierlichen Prozeß der Aufnahme von einem W.-Mol., durch den einzelne Moll. der Verb. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in die Verb. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ übergeführt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 1697—1708. 8/7. 1931.) COHN.

Heinrich Kraut, *Über eine einfache Darstellung der Monokieselsäure und über den Verlauf ihrer Kondensation.* (XIV. Mitt. über Hydrate und Hydrogele von R. Willstätter und H. Kraut.) (XIII. vgl. vorst. Ref.) Im Gegensatz zur Darst. sehr reiner Monokieselsäure durch Hydrolyse von SiCl_4 u. Bindung der entstehenden HCl durch genau bemessene Mengen Ag_2O (vgl. C. 1929. I. 33) gelingt es bei Verzicht auf die Trennung der bei der Bldg. entstehenden Nebenprodd., die Monokieselsäure einfach u. schnell aus Na-Silicat u. organ. Säuren bzw. Gemischen von organ. Säuren u. Mineralsäuren unter Einhaltung einer optimalen Acidität darzustellen. Und zwar entsteht nur zwischen $\text{pH} = 3,0$ — $3,3$ Monokieselsäure von genügender Stabilität, um das Mol.-Gew. (60,2—63,2) durch Gefrierpunktsdepression identifizieren zu können. Bei $\text{pH} = 3,20$ ist die Monokieselsäure mehrere Tage lang fast unverändert haltbar. Die Natur der verwendeten organ. Säuren (Citronen-, Ameisen-, Oxal-, Weinsäure) hat einen gewissen Einfluß auf die Kondensation der gebildeten Monokieselsäure zu höheren Polymeren. Dagegen erhält man bei gleicher pH ident. Mol.-Geww. der Kieselsäure unabhängig davon, ob man von SiCl_4 , Na-Acetat oder von Na-Silicat, Essigsäure u. Salzsäure ausgeht. — Der zeitliche Kondensationsverlauf wird in Abhängigkeit von der pH verfolgt; er verläuft um so schneller, je weiter man sich vom optimalen pH -Bereich entfernt, u. auch, offenbar durch autokatalyt. Beschleunigung der Kondensation, mit fortschreitender Zeit. — Vf. weist noch auf den katalyt. Einfluß der Gefäßwände hin. In paraffinierten Gefäßen verläuft die Mol.-Gew.-Zunahme bedeutend rascher als in gewöhnlichen Glasbechern. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 1709—13. 8/7. 1931.) COHN.

G. Tunell und **E. Posnjak**, *Ein Teil des Systems Eisenoxyd-Kupferoxyd-Schwefeltrioxyd-Wasser.* Vff. untersuchen im Hinblick auf gewisse geolog. Probleme das System Fe_2O_3 -CuO- SO_3 - H_2O im Bereich $\cong 93,5\%$ H_2O , $\leq 6,5\%$ Fe_2O_3 , $\leq 6,5\%$ CuO, $\leq 6,5\%$ SO_3 . Die Arten des Vork. der 5 krystallinen Phasen $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Goethit), $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, CuO (Tenorit), $4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Brochantit), $3\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Antlerit) werden beschrieben u. für $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Röntgenstrahl-Pulverdiagramme gezeigt. Doppelsalze haben in dem begrenzten Untersuchungsbereich des Systems kein stabiles Existenzfeld. — Vff. geben weiterhin die Daten für die Sättigungsoberfläche innerhalb u. dicht außerhalb des Grenzbereiches zahlenmäßig an u. beschreiben die Lage der sechs 3-Phasenkurven, die ganz oder teilweise innerhalb des Grenzgebietes liegen. Die isotherm-isobaren Gleichgewichtsbedingungen in dem quaternären System werden außerdem in einem gleichseitigen Koordinatentetraeder perspektiv. dargestellt. Die allgemeinen Eigg. dieses Modells für quaternäre Systeme, in denen keine feste Lsg. existiert, werden diskutiert. (Journ. physical Chem. **35**. 929—46. April 1931.) COHN.

M. J. Murray, *Kupfervierteloxyd.* Es wird gezeigt, daß bei Zimmertemp. Cu_4O keine stabile feste Phase darstellt. Die Deutung der Experimente von ROSE (Pogg. Ann. **120** [1863]. 1), daß Cu_4O aus alkal. Lsg. gefällt werden könne u. durch ammoniakal. Lsgg. weder auflösbar noch peptisierbar sei, wird widerlegt. — Wenn ein Cuprosalz in alkal. Lsg. unter Bedingungen, bei denen kein Cu_2O ausfallen kann, reduziert wird, fällt metall. Cu aus. Andernfalls wird ein olivgrüner Nd. erhalten, der aber nicht aus Cu_4O bestehen kann, sondern eine Mischung von metall. Cu mit hydratisiertem oder anhydr. Kupferoxydul darstellt. (Journ. physical Chem. **35**. 1011—24. April 1931.) COHN.

G. Tammann und **K. L. Dreyer**, *Über die Umwandlung von weißem in graues Zinn.* Es wird untersucht: lineare Umwandlungsgeschwindigkeit, ihre Abhängigkeit von Temp., Korngröße, Kaltbearbeitung, Orientierung der Zinnkristallite, metall. Beimengungen u. der Einfluß des Erhitzens u. Walzens auf die Umwandlung. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **199**. 97—108. 8/7. 1931. Göttingen, Inst. f. Physikal. Chem.) LOR.

P. A. Thiessen und **O. Koerner**, *Zinnsäureester und Zinnsäuren*. Zur Darst. der Zinnsäuren wurde das Zinntetraäthylat als Ausgangsmaterial gewählt, welches durch Rk. von absol. alkoh. SnCl_4 mit Na-Äthylat in absol. A. gewonnen wurde. Die erhaltene sehr reine, gut kristallisierende Verb. besitzt die Zus. $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, entsprechend einer komplexen Säure $[\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2\text{H}_2$. Durch isothermen Abbau geht dieser Körper in das n. ebenfalls kristallisierte Stanniäthylat über. — Durch sehr langsame Hydrolyse der absol. alkoh. Stanniäthylatlsgg. konnten reine Zinnoxidhydrate als weitporige Ndd. erhalten werden. Der isotherme Abbau der erhaltenen Präparate ergab die Existenz folgender Hydrate: $2 \text{SnO}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SnO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Orthozinnsäure), $4 \text{SnO}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $2 \text{SnO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Pyrozinnsäure), $\text{SnO}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ (Metazinnsäure), $2 \text{SnO}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ (Metadizinnsäure). Über die Metadizinnsäure hinaus zum Anhydrid ergaben sich aus den Kurven des isothermen Abbaus keine Anhaltspunkte für das Auftreten weiterer wasserärmerer Hydrate: Die erhaltenen Zinnsäuren sind in gesätt. W.-Dampfatosphäre gut haltbar, dagegen, mit Ausnahme der Metazinnsäure, der Metadizinnsäure, in trockener Atmosphäre nicht beständig. Die einzelnen Hydrate wurden isoliert u. auf ihr chem. Verh. gegenüber NH_4OH , HCl , H_2SO_4 u. KOH , HNO_3 untersucht. Die Auswertung der aufgenommenen Röntgenogramme der verschiedenen Oxydhydrate zeigte, daß die Abstände der Interferenzstreifen durchweg etwas mit sinkendem W.-Geh. zunehmen, so daß anzunehmen ist, daß entweder ein kristalliner Anteil mit dem Abbau an Menge zunimmt, oder daß ursprünglich sehr kleine Kryställchen allmählich gröber werden. Vff. halten letztere Deutung für die wahrscheinlichere. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **195**. 83—104. 7/1. 1931. Göttingen, Univ., Inst. für anorgan. Chem.)

KLEVER.

Ernest Kahane und **Kahane**, *Untersuchungen über Phosphor- und Silicowolframate*. Die Fällung folgender Basen: Cholin, Acetylcholin, α -Methylcholin, α -Methylacetylcholin, Bromcholin, Betain, Betainäthylester, Trimethylamin, Triäthanolamin, Hexamethylentetramin u. von Trimethylallylammoniumchlorid mittels Phosphor- oder Silicowolframsäure wird untersucht. Aus den wss. Lsgg. der Halogenide der Basen wird mit 10%ig. Säure gefällt; in einzelnen Fällen ist Zugabe 2—5%ig. HCl u. Erwärmen auf dem W.-Bad erforderlich, damit ein gut kristalliner Nd. erhalten wird. Der Nd. wird mehrmals durch Dekantieren gewaschen u. an der Luft getrocknet. Es bildet sich stets das W.-freie Salz der allgemeinen Formel: $12\text{WO}_3, \text{PO}_4(\text{NR}_4)_3$ bzw. $12\text{WO}_3, \text{SiO}_4(\text{NR}_4)_4$. Die Zus. der Salze bleibt von den Fällungsbedingungen unbeeinflusst. Durch Wägung des trockenen Salzes bzw. des Verbrennungsrückstandes kann eine Anzahl analyt. Probleme gel. werden, wie Best. oder Identifizierung einer Base, Analyse des Gemisches zweier Basen. — Die Verbrennung dieser Komplexe u. anderer mit vollständig verbrennendem oder flüchtigem Kation führt zu einem Rückstand der Formel $12\text{WO}_3, \text{SiO}_2$ bzw. $12\text{WO}_3, \text{PO}_3\text{H}$; letzteres vermuteten bereits MIOLATI u. PIZZIGHELLI (Journ. prakt. Chem. **77** [1908]. 435). — Die koordinative Formulierung der Silico- u. Phosphor-Wolframsäurekomplexe nach MIOLATI-ROSENHEIM oder PAULING C. **1930**. I. 169 erfordert Konstitutions-W., ist daher mit der Existenz W.-freier Complexsalze nicht vereinbar. (Bull. Soc. chim. France [4] **49**. 557—67. April 1931.)

LORENZ.

J. W. Mellor, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. Vol. II. London: Longmans 1931. (921 S.) 8°. 63 s. net.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Max H. Hey, *Über rosarote Epsomite und Fauserit*. Eine Reihe von rosa gefärbten Fauseriten wurde analysiert u. nie so hohe Gehalte an MnO festgestellt, wie bei MOLLNÄR. Die rosa Färbung rührt von geringen Mengen Co her, welches neben Ni, Fe u. Zn in den Epsomiten vorkommt. Zur Entscheidung, ob überhaupt Fauserit existenzfähig ist, wurden synthet. Verss. herangezogen. Diese zeigten, daß $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in weiten Grenzen isomorph kristallisieren können. Und zwar wurde festgestellt, daß Lsgg. aus MnSO_4 mit weniger als 25 Mol-% MgSO_4 bei 17—19° Krystalle der Zus. $(\text{Mn}, \text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ergeben, während Lsgg. mit mehr als 25 Mol-% MgSO_4 solche der Zus. $(\text{Mg}, \text{Mn})\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ergeben. Die eutekt. Lsg. hat die Zus. 92,6 Mol H_2O , 1,85 Mol MgSO_4 u. 5,55 Mol MnSO_4 . Der Fauserit von MOLLNÄR bestand entweder aus einem Gemisch von $(\text{Mg}, \text{Mn})\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ u. $(\text{Mn}, \text{Mg})\text{SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ oder die Ausfällung fand unter anderen Temp.-Bedingungen statt. Die orthorhomb. Fauseritkrystalle von BRETT-

HAUPT enthielten wahrscheinlich nicht mehr als 30—40 Mol-% $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. (Mineral Magazine 22. 510—18. Juni 1931.) ENSZLIN.

Fritz-Erdmann Klingner, *Untersuchungen über Faziesbestimmung von Tonen mittels Sedimentationsanalyse und Farbindicatoren*. Tertiäre Tone aus einer Tiefbohrung südlich Wien wurden auf ihre Korngrößen durch Sedimentation untersucht. Eine Trennung sarmat. von pont. Tonen ließ sich so ermöglichen. (Berg- u. hüttenmänn. Jahrb. montanist. Hochschule Leoben 79. 89—99. 5/7. 1931. Leoben.) SALMANG.

S. M. Kurbatow, *Pyrophyllit aus Tschistaja Gora im Südrural*. (Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] Ser. A. 1931. 131—36.) SCHÖNFELD.

Alfred L. Anderson und Virgil R. D. Kirkham, *Alkaligesteine vom Highwoodtyp im südöstlichen Idaho*. Die Magmen vom Highwoodtyp, welche im südöstlichen Idaho entdeckt wurden, sind besonders reich an K_2O . Die Kombination von hohem Kalk- u. K_2O -Geh. ergibt viele petrograph. Eigenheiten der Gesteine. (Amer. Journ. Science [SILLIMAN] [5] 22. 51—68. Juli 1931.) ENSZLIN.

Charles Snowden Piggot, *Radium in Gesteinen. III. Der Radiumgehalt der Laven von Hawaii*. (II. vgl. C. 1931. I. 3223.) 16 Lavenproben von Hawaii zeigten einen Geh. an Ra, welcher ungefähr den vom Vf. untersuchten Graniten entspricht. Der Geh. beträgt $0,92\text{—}0,94 \cdot 10^{-12}$ g Ra pro Gramm Gestein. Sowohl die älteren als auch die jüngeren Laven des Kilauaea zeigen denselben Ra-Geh. im Gegensatz zu den Laven des Vesuvus. (Amer. Journ. Science [SILLIMAN] [5] 22. 1—8. Juli 1931. Washington, Geophys. Lab., Carnegie Inst.) ENSZLIN.

N. W. Tagejewa und F. E. Starik, *Radiumgehalt der Petroleumwässer der Tschelekeninsel*. Die untersuchten Petroleumwässer enthalten durchschnittlich $4,37 \cdot 10^{-11}$ g Ra in 100 ccm W.; die wärmeren Wässer sind etwas reicher an Ra. (Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] Serie A. 1931. 163—67.) SCHÖNFELD.

S. M. Kurbatow, *Radioaktivität der Mineral- und Bohrwässer von Tscheleken und Nefte-dag*. (Vgl. vorst. Ref.) (Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] Serie A. 1931. 168—70.) SCHÖNFELD.

W. I. Baranow und S. M. Kurbatow, *Radiumgehalt der Petroleumwässer des Grosnyjbezirks*. In den Wässern des Nowo-Grosnyjbezirks wurde erheblich weniger Ra gefunden als von CHLOPIN u. NIKITIN (vgl. C. 1930. II. 2854) angegeben. (Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] Serie A. 1931. 171—73.) SCHÖNFELD.

L. W. Komlew, *Über den Radiumgehalt der Bohrwässer des Nowo-Grosnyj-Bezirks*. (Vgl. vorst. Ref.) Von 46 Proben enthielten nur 5 Ra in einer Menge von $6,2 \cdot 10^{-12}$ bis $7,1 \cdot 10^{-11}$ g. Es wurde eine allmähliche Verarmung der Wässer an Ra festgestellt. (Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] Serie A. 1931. 174—78.) SCHÖNFELD.

Karl Diem, *Die Mineralquelle von Sisak (Jugoslawien)*. Balneolog. Bericht. (Wien. med. Wehschr. 81. 679. 16/5. 1931.) FRANK.

D. Vorländer und Werner Gohdes, *Die Allgegenwart von Stickoxyden*. Mittels BERNOULLI-Lsg. wird der N_2O_3 -Geh. der feuchten November- u. der k. Winterluft zu rund $20 \cdot 10^{-6}$ g/cbm bestimmt. — Bei Bestrahlung von Luft u. andern $\text{N}_2\text{—O}_2$ -Gemischen mit ultraviolettem Licht bilden sich in der Stunde mehr als $1 \cdot 10^{-6}$ g N_2O_3 ; bei Bestrahlung von N_2 im Gemisch mit ozonisiertem O_2 wird N_2O_3 in der Gasphase weiter oxydiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1776—84. 8/7. 1931. Halle, Univ. Chem. Inst.) LORENZ.

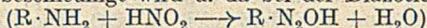
[russ.] Anatolij Antonowitsch Smurow u. A. A. Glaskowski, Mineralreichtum der USSR. Nickel. Moskau-Leningrad: Geolog. Verlag 1931. (106 S.). Rbl. 2.—.

D. Organische Chemie.

—, *Kommission zur Reform der Nomenklatur der organischen Chemie*. Bericht über die in Lüttich (1930) aufgestellten Regeln. (Chem. Weekbl. 28. 328—32. Helv. chim. Acta 14. 868—75. Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1016—25. 1/7. 1931.) POETSCH.

Erwin Ott, *Zur Kenntnis der optischen Aktivität und der Waldenschen Umkehrung*. I. (Mitbearbeitet von E. Zinnius, R. Wegler, D. Beischer und K. Packendorff.) Da von

WALDEN u. E. FISCHER bekanntlich die Substitution am asymm. C mit der Addition an Doppelbindungen u. Acetylenbindungen in Parallele gesetzt worden ist, u. da letztere Additionen in ihrem stereochem. Ablauf von der Rk.-Geschwindigkeit abhängen, wie Vf. gezeigt hat (letzte Mitt. C. 1931. II. 1121), versucht Vf. nunmehr, auch die Abhängigkeit des Substitutionsprozesses von den energet. Verhältnissen nachzuweisen. Das Vorliegen einer solchen scheint schon die Tatsache zu beweisen, daß Austausch von Halogen durch OH in seinem ster. Verlauf von dem angewandten Metallhydroxyd abhängt, was Vf. auf die verschiedene Rk.-Geschwindigkeit der verschiedenen Hydroxyde zurückführt. Bei systemat. Veränderung von Konz. u. Temp. gelingt es die Drehung des Prod. beim Austausch von NH_2 durch OH oder von OH durch Cl beliebig zu beeinflussen. — Da die Zers. einer Diazoverb. (in Hydroxyverb. u. N_2) durch Erhöhung der Konz. beschleunigt wird u. da bei der Diazotierung selbst



Vergrößerung der W.-Menge die Konz. der Diazoverb. herabsetzen muß, kann man die Geschwindigkeit der Rk. $\text{NH}_2 \rightarrow \text{OH}$ einfach durch W.-Zusatz regulieren. Opt. akt. α -Phenyläthylamin gibt in Eg. einen Alkohol von der gleichen, in W. einen von entgegengesetzter Drehung (beidesmal tritt starke Racemisierung ein). Stufenweiser W.-Zusatz bei der Diazotierung in Eg. ließ beliebig drehende Prodd. entstehen. Ebenso konnte unter Bedingungen, in denen an sich keine Drehungsumkehr eintritt, Zusatz des verzögernd wirkenden Na-Acetats Umkehr hervorrufen. — Bei Ersatz des Hydroxyls im akt. Benzylmethylcarbinol durch Chlor mittels SOCl_2 , konnte gleichfalls Abhängigkeit der Drehung des Chlorids von der Rk.-Geschwindigkeit beobachtet werden, die durch Steigerung der Temp. oder Änderung der Konz. reguliert wurde. Bei diesen Verss. wurde durch Zusatz von CCl_4 die racemisierende Wrkg. des bei der Rk. gebildeten, in CCl_4 unl. Chlorwasserstoffs unterbunden. Nach KENYON, PHILIPS u. TAYLOR (C. 1931. I. 2467) verläuft die Umsetzung von Phenylmethylcarbinol mit SOCl_2 in Pyridin sogar unter Drehungsänderung, was Vf. auf die Bldg. der (weniger energ. reagierenden) SOCl_2 -Pyridindoppelverb. zurückführt. — Vf. hat bei seinen Verss. Beobachtungen gemacht, die zeigen, daß Racemverb. in fl. oder gel. Zustand ohne Zerfall existieren können, worauf auch die verschiedene Rk.-Fähigkeit des rac. u. des linksdrehenden α -Chlorphenyläthylbenzols bei der WURTZschen Synthese in A. hindeutet (OTT, C. 1929. I. 59). Bei der Diazotierung von (+)- α -Phenyläthylamin von der Höchstdrehung $[\alpha]^{15} = +42,63^\circ$ mit berechneten Mengen Nitrit u. Säure bleiben stets 10% Ausgangsmaterial unverändert, weil ein Teil des Carbinols in seinen Salpetrigsäureester verwandelt wird. Das „Restamin“ zeigt eine um bis 12° höhere Drehung, als man sie bei der Darst. über das saure Malat oder Tartrat erreichen kann. Bei Verwendung des (—)-Amins zeigte das „Restamin“ eine kleinere Drehung als das Ausgangsmaterial. Kp., Brechungs exponent u. Dispersion waren hingegen mit denen des Ausgangsmaterials ident. Ebenso erhält man ein höher drehendes Amin durch partielle Acylierung mit Chlorkohlensäureester, wobei neben dem Urethan ($\alpha^{19} = +92,5^\circ$ in überschmolzenem Zustand) ein Restamin von $[\alpha]^{15} = +52^\circ$ bzw. -44° entsteht. Ebenso kann man infolge der viel größeren Basizität der Racemform gegenüber den Antipoden durch allmählichen Alkalizusatz zu sauren Lsgg. des n. gespaltenen Amins schließlich eine Lsg. erhalten, in der nur der nicht zerfallende Anteil des Racemats mit $[\alpha]^{20} = -44,3$ bzw. $[\alpha]^{18,5} = +48,83$ vorhanden ist. Diese Prodd. können durch Dest. der verd., stark alkal. Lsgg. isoliert werden. — α -Phenyläthylamin wurde aus Acetophenon u. Formamid (80 Stdn. bei 165°) dargestellt. Bei der Spaltung durch Äpfelsäure nach LOVÉN (Journ. prakt. Chem. [2] 72 [1905]. 310) ist es vorteilhaft, nur die eine Hälfte in das saure Malat, die andere in ein sehr leicht l. Salz (Acetat oder Nitrat) zu verwandeln. (LIEBIGS Ann. 488. 186—202. 29/7. 1931. Stuttgart, Techn. Hochsch., Lab. f. angewandte u. pharmazeut. Chemie.)

BERGMANN.

C. J. Dippel, Die α - und β -Form des 2,4-Diaminopentans. Zur Darst. von 2,4-Diaminopentan untersucht Vf. die Red. des Dioxims von Acetylaceton durch Na-Amalgam u. Eg., durch Na u. A., durch H_2 u. Platinschwarz, durch Sn oder SnCl_2 u. Salzsäure. Am besten erwies sich die Red. mit Amalgam u. Eg. u. vor allem die mit Na u. Alkohol; die anderen Red.-Mittel liefern NH_2 . Die Trennung der diastereomeren 2,4-Diaminopentane (vgl. HARRIES u. HAGA, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31 [1898]. 550; 32. [1899]. 1192) erfolgt durch fraktionierte Krystallisation der Acetylderivv.; die Basen besitzen höhere Kpp. als in der Literatur angegeben. Die von HARRIES u. HAGA beschriebene Umwandlung der α - in die β -Form verläuft höchstens zu 70%. Mit Hilfe von Oxymethylen-campher konnte die β -Verb. als Racemform erwiesen werden, was schon HARRIES u.

HAGA vermutet haben. Nach POPE u. READ (Journ. chem. Soc., London **103** [1913]. 444) können solche Prodd. wie das mit Oxymethylencampher entstehende mit Brom in A. zerlegt werden in Bromoxymethylencampher u. das Bromhydrat der verwendeten Base. Die von JAEGER u. KOETS (Verslag. Akad. Wetenschapp. Amsterdam **1926**. 229) behauptete Zerlegung über das Bitartrat ist nicht möglich, die von den genannten Autoren beschriebene Verb. mit $[\alpha]_D = +26^\circ$ war nach Drehung u. Krystallkonstanten Ammoniumbitartrat.

Versuche. α -Diacetyl-2,4-diaminopentan, $C_9H_{18}O_2N_2$. Durch Acetylierung des Red.-Gemisches aus Acetylacetondioxim mit Acetanhydrid als in A.-Ä. schwer l. Anteil. Aus A.-Ä. F. 168° . — β -Diacetyl-2,4-diaminopentan, $C_9H_{18}O_2N_2$. Neben dem vorigen als ll. Anteil, der schwer krystallisiert. — α -2,4-Diaminopentan, $C_5H_{14}N_2$. Aus dem Diacetylderiv. durch Verseifung mit HCl; Reinigung des Chlorhydrats durch Fällen aus A. mit Ä., Behandeln mit KOH; Dest. über BaO, dann über Na. Kp.₂₀ 60 bis 61° , Fl., die aus der Luft sofort CO_2 anzieht u. dabei fest wird. *Chlorhydrat*, $C_5H_{16}N_2Cl_2$, aus W. nicht hygroskop., prismat. Krystalle. *Bromhydrat*, $C_5H_{16}N_2Br_2$, aus W. prismat. Nadeln. *Nitrat*, $C_5H_{16}N_4O_6$, aus W. mit A.-Ä. F. 169° . *Chloroplatinat*, $C_5H_{16}N_2Cl_6Pt + 3H_2O$, aus dem Chlorhydrat mit $PtCl_4$ dargestellt, aus W. gelbe Krystalle. *Chloroaurat*, $C_5H_{16}N_2Cl_8Au_2$, analog dargestellt, aus W. gelbe Krystalle. *Pikrat*, $C_{17}H_{20}O_{14}N_8$, aus der Base mit Pikrinsäure in A., kleine Nadeln. *Pikrolonat*, $C_{25}H_{30}O_{10}N_{10}$, analog dargestellt, gelbes Pulver. *Dibenzoylderiv.*, $C_{19}H_{24}O_2N_2$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, aus wss. A. glänzende Blättchen, F. $193-194^\circ$. — β -2,4-Diaminopentan, $C_5H_{14}N_2$. Darst. wie oben. Kp.₂₀ $56-59^\circ$. Gibt mit der Kohlensäure der Luft eine Paste. *Chlorhydrat*, $C_5H_{16}N_2Cl_2$, aus W. hygroskop. Nadeln. *Bromhydrat*, $C_5H_{16}N_2Br_2$, prismat. Nadeln aus W. oder A.-Ä. *Nitrat*, $C_5H_{16}N_4O_6$, aus W. prismat. Krystalle, F. 195° . *Chloroplatinat*, $C_5H_{16}N_2Cl_6Pt + 1,5H_2O$, Nadelrosetten. *Chloroaurat*, $C_5H_{16}N_2Cl_8Au_2$, kleine Krystalle mit denselben opt. Eigg. wie die α -Verb. *Pikrat*, $C_{17}H_{30}O_{14}N_8$, wl. gelbe Nadeln. *Pikrolonat*, $C_{25}H_{30}O_{10}N_{10}$, gelbes Pulver. *Dibenzoylderiv.*, $C_{19}H_{24}O_2N_2$, aus verd. A. prismat. Krystalle, F. 189° . — *Kondensationsprod. aus (+)-Oxymethylencampher u. α -2,4-Diaminopentan*, $C_2H_{42}O_4N_2$. Aus Methylalkohol mit W. F. $174-175^\circ$; $[\alpha]_{5463} = 285^\circ$ (in absol. A.). Spaltung mit Brom liefert kein opt.-akt. Prod. Hingegen entsteht mit β -2,4-Diaminopentan kein einheitliches Prod. Die extremen Fraktionen zeigten $[\alpha]_D = +408$ bzw. $+211^\circ$; ferner konnte ein Bromhydrat von $[\alpha]_D = -6,5^\circ$ isoliert werden, was einem $[\alpha]_D = -17^\circ$ für die freie Base entsprechen würde. Dieses Prod. dürfte nahezu opt. rein sein. — Bei Red.-Vers. nach anderen Verf. wurde gelegentlich eine bei 69° schm. Verb. $C_{10}H_{18}N_2$ von charakterist. Geruch erhalten. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**. 525—46. 15/5. 1931. Groningen, Univ., Lab. f. anorgan. Chemie.)

BERGMANN.

C. J. Dippel und F. M. Jaeger, Über komplexe, α - und β -2,4-Diaminopentan enthaltende Salze des Kobalts und Rhodiums. α -Diacetyl-2,4-diaminopentan krystallisiert aus Essigester mit ditetragonal-bipyramidaler Symmetrie; das Achsenverhältnis $a:c$ ist $1:1,0934$. — In den folgenden Formeln von Komplexsalzen bedeutet Ptn 1 Mol. Diaminopentan. Salze des Cobaltitri- α -2,4-diaminopentans $[Co(\alpha\text{-Ptn})_3]X_3$ können aus der α -Base u. Purpurecobaltchlorid in W. oder aus der α -Base u. dem Praseosalz $[Co(\alpha\text{-Ptn})_2Cl_2]Cl$ (vgl. unten) gewonnen werden; das *Chlorid*, das mit $2H_2O$ krystallisiert, bildet orangebraune, prismat. Krystalle von tetragonal-pyramidaler Symmetrie u. dem Achsenverhältnis $a:c = 1:1,7743$. Das *Bromid* $[Co(\alpha\text{-Ptn})_3]Br_3$ krystallisiert gleichfalls mit $2H_2O$; es entsteht aus dem Chlorid mit NaBr, konnte aber nur mkr. erhalten werden. Das entsprechende, mit 1,5 Mol. H_2O krystallisierende *Jodid* kann in großen monoklin-prismat. Individuen ($a:b:c = 0,5703:0,4485;\beta = 74^\circ 18'$) erhalten werden, das mit $AgNO_3$ aus dem Chlorid erhältliche *Nitrat*, tiefrote Krystalle mit $3H_2O$, in rhomb.-bipyramidalen ($a:b:c = 0,7445:1:1,1703$). Das ebenso erhältliche, gleichfalls tiefrote, mit 5 Moll. H_2O krystallisierende *Perchlorat* (aus h. Lsg. nur mit 1 Mol.), das ll. Sulfat u. das unl. Dithionat wurden analog dargestellt. Die Salze dieser Reihe ließen sich weder mit α -Nitrocampfer, noch mit (+)-Camphersulfosäure oder (+)-Bromcampfersulfosäure in opt. Antipoden zerlegen; die Salze aus diesen Verbb. krystallisierten ebenso schlecht wie die Chloro-d-tartrate. Das *neutrale (+)-Tartratmonohydrat* konnte jedoch in tiefroten, rhomb.-bipyramidalen Krystallen ($a:b:c = 0,8385:1:1,0403$) erhalten werden. Aus verschiedenen Fraktionen des Tartrats konnten verschieden drehende Jodidpräparate erhalten werden, so daß die Zerlegbarkeit des komplexen Kations erwiesen ist; es zeigt die bei solchen Kobaltverbb. gewöhnliche anormale Rotationsdispersion. — In der β -Reihe entsteht aus Cobaltchloropentamin-

chlorid u. der β -Base $[\text{Co}(\beta\text{-Ptn})_3]\text{X}_3$ nur in mäßiger Ausbeute; besser arbeitet man hier nach der zweiten Methode: Umsetzung des Praseosalzes $[\text{Co}(\beta\text{-Ptn})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ mit 1 Mol. β -Base; man isoliert als *Bromid*, das mit 4 Moll. H_2O krystallisiert u. rotbraune, ditrigonal-skalenoedr. Prismen ($a:c = 1:0,4346$; $\alpha = 114^\circ 16,5'$) bildet. Das analoge *Jodid*, das, in W. wl., mit $3\frac{1}{2}$ Mol. H_2O krystallisiert, bildet zu kleine Individuen, ebenso das *Perchlorat* (mit $3\text{H}_2\text{O}$, rote Krystalle) u. das Dithionat. Das Sulfat konnte nicht krystallin erhalten werden, wohl aber das Nitrat als rotes Trihydrat; die gleichfalls nur kleinen Krystalle sind triklin ($a:b:c = 1,17:1:1,15$; Winkel $123^\circ, 109^\circ, 105^\circ$). Auch in dieser Reihe sind Andeutungen für eine Zerlegung (mittels l-Weinsäure) vorhanden; doch bewirkt schon kurzes Erwärmen der Lsgg., die entgegengesetzt drehen wie die Weinsäure, Zers. u. Rückgang der spezif. Drehung. Im allgemeinen sind die Salze der β -Reihe löslicher u. leichter hydrolysierbar als die der α -Reihe. Die Krystallformen sind im allgemeinen verschieden. Jedoch beobachteten Vff., daß *Cobaltididäthylendiamin- α -2,4-diaminopentanbromid* u. die entsprechende β -Verb. $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Ptn})]\text{Br}_3$ beide monoklin prismat. krystallisieren ($a:b:c = 1,265:1:0,8814$; $\beta = 58^\circ 14\frac{1}{3}'$, bzw. $a:b:c = 1,1784:1:0,9144$; $\beta = 58^\circ 29'$). Man erhält sie aus dem entsprechenden Praseochlorid mit 1 Mol. α - bzw. β -Base u. NaBr. — Komplexsalze des *Rhodiumtri- α -2,4-diaminopentans* $[\text{Rh}(\alpha\text{-Ptn})_3]\text{X}_3$ erhält man durch Erhitzen von Na-Hexachlororhodiat mit α -Base u. W., u. zwar das *Chlorid* u. durch Zusatz von NaJ zu den Mutterlaugen das *Jodid*. (In den Mutterlaugen hinterbleibt ein jodreicherer Prod., das durch Verwandeln ins Chlorid u. Zusatz von etwas α -Base in die gewünschte Verb. übergeführt wird.) Das *Chlorid* liefert beim Umkrystallisieren aus W. zuerst ein Dihydrat in weichen Nadelchen, dann als Hauptprod. ein Trihydrat von tetragonal-pyramidaler Symmetrie ($a:c = 1:1,7826$). Das *Bromid*, aus der Lsg. des Chlorids mit NaBr erhalten, krystallisiert mit $2\text{H}_2\text{O}$, ist aber trotzdem isomorph mit dem Chloridtrihydrat (tetragonal-pyramidal; $a:c = 1:1,7825$). Während das mit $1,5\text{H}_2\text{O}$ krystallisierende *Jodid* nur in Flocken erhalten werden konnte, bildet das *Nitrat* rhomb.-bipyramidale Krystalle ($a:b:c = 0,7578:1:1,1804$), die trotz der $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser der entsprechenden Kobaltverb. sehr ähnlich sind. Das *Perchlorat*, mit $4\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert, ist triklin-pedial ($a:b:c = 1,3391:1:0,9685$, $A = 114^\circ 16'$, $B = 93^\circ 7'$, $C = 84^\circ 2'$, $\alpha = 114^\circ 48'$, $\beta = 96^\circ 21'$, $\gamma = 82^\circ 2'$). Ein aus dem *Chloridtrihydrat* beim Umsatz mit Ag-Perchlorat in einer Lsg., in der sich *Penicillium glaucum* entwickelte, erhaltenes Prod. hatte die Zus. $[\text{Rh}(\alpha\text{-Ptn})_3](\text{ClO}_4)_3 + [\text{Rh}(\alpha\text{-Ptn})_3]\text{Cl}_3$ u. krystallisierte triklin-pedial ($a:b:c = 1,1535:1:1,1414$; $A = 112^\circ 38'$, $B = 108^\circ 25'$, $C = 102^\circ 49'$, $\alpha = 109^\circ 53'$, $\beta = 104^\circ 50'$, $\gamma = 96^\circ 34'$). — Durch Umsetzung des Chloridtrihydrats mit *Natrium- α -nitro-(+)-campher* wurden verschiedene drehende Fraktionen erhalten, von denen eine, $[\text{Rh}(\alpha\text{-Ptn})_3](\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N})_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, Krystallrosetten von $[\alpha]_D = +179^\circ$, rein isoliert wurde. Umsetzung dieses Salzes mit NaJ gab ein opt. akt. *Jodid* $[\text{Rh}(\alpha\text{-Ptn})_3]\text{J}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, das $[\alpha]_{5463} = +78,5^\circ$ zeigte. — Das *Jodid* der β -Reihe $[\text{Rh}(\beta\text{-Ptn})_3]\text{J}_3 + 3,5\text{H}_2\text{O}$ konnte analog wie in der α -Reihe erhalten werden, aus ihm mit AgCl das *Chlorid*, mit $4\text{H}_2\text{O}$, u. mit AgBr das *Bromid*, gleichfalls mit $4\text{H}_2\text{O}$ krystallisierend. Das *Nitrat* bildet lange Nadeln mit $2\text{H}_2\text{O}$, das *Perchlorat* ll. Krystalle mit $2,5\text{H}_2\text{O}$. Nach vielen vergeblichen Verss. gelang die Zerlegung des β -Komplexes über das *d*- u. *l*-*Tartrat*. Das *d*-*Tartrat* der (+)-Form aus W. durch Eindunsten krystallisiert erhalten, hat 6 Mol. H_2O , $[\alpha]_{5463} = +62^\circ$, u. gibt mit NaJ ein opt. akt. *Jodidmonohydrat*, $[\alpha]_{5463} = +46^\circ$. Das analog erhaltene *l*-*Tartrat* der (–)-Form (–)- $[\text{Rh}(\beta\text{-Ptn})_3]_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ zeigte $[\alpha]_{5463} = -61^\circ$, das daraus erhaltene *Jodid* $[\alpha]_{5463} = -46^\circ$. Längeres Kochen des rechtsdrehenden Jodids mit Hydrazinsulfat u. Kalilauge bewirkt Abscheidung von Rhodiummetall. In der rechtsdrehenden Lsg. ist (+)-2,4-Diaminopentan, für dessen $[\alpha]_D$ auf diese Weise der (sicher etwas zu kleine) Wert $+14,5^\circ$ gefunden wird. Das (+)-Salz enthält danach 3 Mol. der (+)- β -Base. — Aus K-Cobaltinitrit u. α -Base erhält man das *Cobaltidinitro-bis- α -diaminopentannitrat* $[\text{Co}(\alpha\text{-Ptn})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ u. das entsprechende *Nitrit*, deren Formeln nicht sicher festgestellt werden konnten. Das *Bromid*, mit NaBr erhalten, entsprach der Formel $[\text{Co}(\alpha\text{-Ptn})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$. Das *Nitrat* ist monoklin-prismat. ($a:b:c = 0,4546:1:0,4141$, $\beta = 72^\circ 19'$), das *Bromid* gleichfalls ($a:b:c = 0,4624:1:0,4281$, $\beta = 73^\circ 24\frac{1}{2}'$). — Durch Erwärmen mit starker HCl können die aus K-Cobaltinitrit u. α -Base erhaltenen Prodd. in das grüne *Praseochlorid* $[\text{Co}(\alpha\text{-Ptn})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ übergeführt werden, das sich mit A. u. Ä. ausfällen läßt u. sich in W. nur im ersten Moment grün, dann jedoch violett löst (vgl. A. WERNER, LIEBIGS Ann. 386 [1912]. 270); ebenso wird die Dinitroverb. beim Eindampfen mit HCl violett. Offenbar bildet sich die

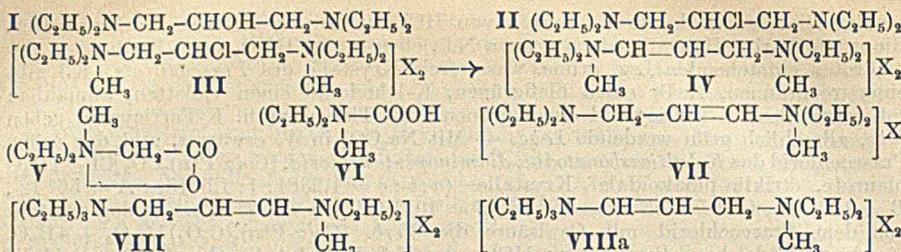
nicht isolierbare Viole-Verb. Zusatz von HCl zur Lsg. des Praseochlorids vertieft die grüne Farbe, HBr gibt einen grünen Nd., ebenso gibt HNO₃ beim Eindunsten der blaßroten entstehenden Lsg. grüne, wasserfreie Krystalle des *Praseonitrats*. KJ gibt einen rotbraunen, NaBr einen blaßgrünen, K-Rhodanid einen violetten, allmählich rot werdenden, K-Ferricyanid einen grünen Nd. Thiosulfat u. K-Ferricyanid geben rote, allmählich grün werdende Lsgg. — Mit Na₂CO₃ in W. erwärmt, gibt das grüne Praseochlorid das *Kobaltcarbonatodi-α-diaminopentanchlorid*, [Co(α-Ptn)₂CO₃]Cl + 1H₂O blaurote, triklin-pinakoidale Krystalle (*a*:*b*:*c* = 1,2384:1:1,5415, *A* = 56° 12', *B* = 109° 59', *C* = 70° 53', *α* = 59° 58', *β* = 101° 43½', *γ* = 79° 51'). Analog entsteht aus dem Praseochlorid mit Oxalsäure die *Verb.* [Co(α-Ptn)₂(C₂O₄)₂]C₂O₄ + 4H₂O, kirschrote Nadelchen, die mit konz. HCl in das *Kobaltioxalatodi-α-diaminopentanchlorid* [Co(α-Ptn)₂(C₂O₄)₂]Cl, übergehen, beim Eindunsten aus W. kirschrote, rhomb.-bisphenoid. Krystalle (*a*:*b*:*c* = 1,7657:1:2,6961). — Durch Oxydation von Kobaltchlorürhexahydrat in A. mit CO₂-freier Luft bei Ggw. der *β*-Base erhält man das grasgrüne *Praseochlorid der β-Reihe*, das sich in W. allmählich tiefviolett löst; Einengen liefert jedoch stets wieder die grüne *cis*-Form. Sie gibt in W. mit Soda das *Kobaltcarbonatodi-β-diaminopentanchlorid*, [Co(β-Ptn)₂CO₃]Cl, rotviolette Blättchen, mit Oxalsäure das entsprechende *Oxalatochlorid* als Pentahydrat. Das *Kobaltidinitro-bis-β-diaminopentannitrat*, [Co(β-Ptn)₂(NO₂)₂]NO₃, konnte wie in der *α*-Reihe erhalten werden; es bildet gelbbraune, triklin-pinakoidale Krystalle (*a*:*b*:*c* = 0,9013:1:0,7190, *A* = 82° 56', *B* = 104° 57', *C* = 83° 13', *α* = 84° 28', *β* = 104° 18', *γ* = 84° 50'). — Obwohl Unterschiede zwischen den Salzen der *α*- u. *β*-Reihe vorhanden sind, sind sie nicht so ausgeprägt wie nach DUFF bei den Salzen [Co(en)₂(C₄H₄O₆)]X, wo Mesowensäure gutkrystallisierte Salze liefert, d-Weinsäure hingegen nicht. Hier bilden sich die Komplexsalze der *α*-Reihe nur deutlich leichter als die mit der *rac. β*-Base. Vom *Iridium* konnten nur, wie Vff. erwähnen, aus Natriumtetranitrodichloroiridat mit der *α*- oder *β*-Base im Rohr die Komplexe des Typus [Ir(Ptn)₂(NO₂)₂]X erhalten werden. Vom *Platin* leiten sich nur in der zweiwertigen Reihe Komplexe ab (unter gleichzeitiger Red.), vom *Chrom* nicht isolierbare, ll. violette Komplexsalze, vom *Kupfer* blaue, die gut krystallisiert erhalten werden können, wenn man 1 Mol. Cu-Salz mit 2 Mol. Base umsetzt. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50. 547—89. 15/5. 1931. Groningen. Univ. Lab. f. anorgan. Chemie.)

BERGMANN.

Christopher Kelk Ingold und Eugene Rothstein, *Der Einfluß von Polen und polaren Bindungen auf die Tautomerieerscheinungen in einfachen Dreikohlenstoffsystemen*. II. Mitt. *Prototropie in zweifach quaternären α,γ-Propenylendiammoniumsalzen*. (I. vgl. C. 1929. I. 1322.) Vff. untersuchen die Prototropieerscheinungen

(Wasserstoffwanderung) in dem System R₃N⁺-CH₂-CH=CH-⁺NR₃', das sie ausgehend vom *β*-Chlor-, *β*-Oxy- oder *β*-Methoxytrimethylendiamin darzustellen versuchten. Nur der erste Weg führte zum Ziel. Aus Epichlorhydrin u. Diäthylamin wurde Tetraäthyl-*β*-oxy-*α,γ*-trimethylendiamin (I) erhalten, das sich mit POCl₃ in Chlf. in die entsprechende Chlorverb. II überführen ließ. Es gelang nicht, aus dieser Verb. HCl abzuspalten (methylalkoh. KOH ersetzte Cl durch OCH₃), sondern erst nach der Methylierung zu III durch Behandeln mit alkoh. KOH. Die Struktur der Verb. IV ergab sich aus der Reduzierbarkeit zu der entsprechenden gesätt. Verb., die auch aus Trimethylenbromid über Tetraäthyltrimethylendiamin aufgebaut werden konnte, u. aus der Oxydation zu V u. VI, welch letzteres sofort in CO₂ u. Methyläthylamin zerfällt. II konnte auch monomethyliert werden, die anschließende HCl-Abspaltung legte die Doppelbindung in Nachbarschaft zum fünfwertigen N; es entstand VII, das nun zu VIII äthyliert wurde. Primäre Monoäthylierung, HCl-Abspaltung u. Methylierung lieferte VIIIa. VIII u. VIIIa sind sehr ähnlich; ihre Pikrate — die unter Zers. schmelzen u. keine Depression miteinander geben — sehen verschieden aus, besitzen verschiedene Löslichkeit in Aceton u. erhöhen gegenseitig ihre Löslichkeit. Katalyt. Red. liefert dasselbe gesätt. Prod., Permanganatoxydation verläuft hingegen den beiden Formeln entsprechend verschieden. 1/10-n. wss. Alkali u. 1/10-n. isopropylalkoh. Na-Isopropylat bewirken gegenseitige Umwandlung; aus dem Gleichgewichtsgemisch konnten 41—48% VIIIa u. 10—14% VIII isoliert werden; der Rest bestand im wesentlichen noch aus VIII. Es ist also tautomere Umwandlung der Tautomeren möglich, wenn auch die letztere getrennt isolierbar sind.

Versuche. *Trimethyl-(γ-chlor-β-oxy-n-propyl)-ammoniumjodid*, C₆H₁₅ONClJ. Aus 3-Chlor-1-jodpropanol-(2) (Darst. nach REBOUL, Ann. Suppl. I, 225. 228) mit



alkoh. Trimethylamin im Rohr. Aus Ä.-A. Prismen, F. 140—150° (Zers.). — *N,N,N*-Trimethyl-*N,N',N'*-triäthyl- β -oxytrimethylendiammoniumpikrat, $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{15}\text{N}_8$. Aus dem vorigen mit sd. Triäthylamin; Überführung ins Pikrat. Aus verd. A. Nadeln, F. 230°. Entsteht auch aus dem aus 3-Chlor-1-jodpropanol-(2) mit Triäthylamin erhältlichen Triäthyl-(γ -chlor- β -oxy-*n*-propyl)-ammoniumjodid mit alkoh. Trimethylamin im Rohr; das letztgenannte Jodid entsprechende Pikrat, F. 223°, wurde auch erhalten, als das Prod. aus α -Chlorhydrin u. Triäthylamin mit Thionylchlorid u. Chlf. gekocht u. das entsprechende Salz mit Na-Pikrat umgesetzt wurde. — Tetraäthyl- β -oxytrimethylendiamin, $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (I). Nach REBOUL (Compt. rend. Acad. Sciences 97 [1883]. 1488. 1556), Kp.₉ 114°. Pikrat, $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_{15}\text{N}_8$, aus W. oder A. Prismen, F. 163°. Benzoylderiv., Kp.₁₀ 185—190°; Pikrat desselben, aus W. Nadeln, F. 198—200°. — *N,N,N,N'*-Tetraäthyl-*N,N'*-dimethyl- β -oxytrimethylendiammoniumpikrat, $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_{15}\text{N}_8$. Aus dem vorigen mit Jodmethyl, dann Na-Pikrat. Aus W. Nadeln, F. 259—260° (Zers.). — Methyl-diäthyl-(γ -diäthylamino- β -oxy-*n*-propyl)-ammoniumpikrat, $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{15}\text{N}_8$ (im Original N_2 ; D. Ref.). Als Nebenprod. beim vergeblichen Vers. einer partiellen Methylierung. Aus W. oder Aceton Prismen, F. 205° (Zers.). — Tetraäthyl- β -methoxytrimethylendiamin, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Aus 1,3-Dichlor-2-methoxypropan (aus α -Dichlorhydrin mit Jodmethyl u. Silberoxyd) mit Diäthylamin im Rohr oder aus Tetraäthyl- β -chlortrimethylendiamin mit methylalkoh. KOH, Kp.₉ 98—101°. Pikrat, $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{15}\text{N}_8$, aus verd. A. Prismen, F. 110°; Chloroplatinat, $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$, mkr. Pulver, F. 215° (Zers.). — Methyl-diäthyl-(γ -diäthylamino- β -methoxy-*n*-propyl)-ammoniumchloroplatinat, $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. Aus dem vorigen mit 2,4,6-Trinitroanisol in Bzl., Überführung des fl. Pikrats ins Chlorid u. des letzteren in das Chloroplatinat. Orangefarbene Prismen, F. 217—218° (Zers.). — *N,N,N',N'*-Tetraäthyl-*N,N'*-dimethyl- β -methoxytrimethylendiammoniumchloroplatinat, $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. Aus Tetraäthyl- β -methoxytrimethylendiamin mit sd. Jodmethyl für sich oder in Nitromethan; Isolierung über das nicht krystall. Chlorid. Aus W. Prismen, F. 237—238° (Zers.). Pikrat, $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_{15}\text{N}_8$, aus A.-Aceton Tafeln, F. 160—161°. — Triäthyl-(γ -diäthylamino- β -methoxy-*n*-propyl)-ammoniumpikrat, $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_{15}\text{N}_8$. Aus Tetraäthyl- β -methoxytrimethylendiamin mit sd. Jodäthyl oder mit Trinitrophenetol in Bzl.; Isolierung über die Base. Aus W. Prismen, F. 220°. Chloroplatinat, $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$, aus W. Nadeln, F. 224—225° (Zers.). — *N,N,N,N'*-Hexaäthyl- β -methoxytrimethylendiammoniumchloroplatinat, $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. Wie das vorige, aber mit Diäthylsulfat. Aus W. Prismen, F. 201° (Zers.). — *N,N,N,N'*-Tetraäthyl-*N,N'*-dibenzyl- β -methoxytrimethylendiammoniumchloroplatinat, $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. Wie das vorige, aber mit Benzylbromid. Aus W. hellgelbe Krystalle, F. 195° (Zers.). Das entsprechende Pikrat u. Chloraurat krystallisierte nicht. — *p*-Brombenzyl-diäthyl-(γ -diäthylamino- β -methoxy-*n*-propyl)-ammoniumchloroplatinat, $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{Cl}_6\text{BrPt}$. Wie das vorige, aber mit 2,4,6-Trinitrophenyl-*p*-brombenzyläther (Darst. aus Ag-Pikrat u. *p*-Brombenzylbromid, aus A. Prismen, F. 125°) in Bzl.; Überführung des Pikrats in das Chlorhydrat. Aus W. Prismen, F. 210° (Zers.). — *N,N,N,N'*-Tetraäthyl-*N-p*-brombenzyl-*N'*-benzyl- β -methoxytrimethylendiammoniumchloroplatinat, $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{O}_2\text{Cl}_6\text{BrPt}$. Aus der dem vorigen entsprechenden Base mit Benzyljodid bei 45° oder aus *p*-Brombenzylbromid u. Benzyl-diäthyl-(γ -diäthylamino- β -methoxy-*n*-propyl)-ammoniumhydroxyd in A. F. 156—160° (Zers.). — Tetraäthyl- β -chlortrimethylendiamin, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{NCl}$ (II). Aus I mit POCl_3 in Chlf., Kp.₁₀ 109°. Pikrat, $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_{14}\text{N}_8\text{Cl}$, aus verd. A. Prismen, F. 153°. — *N,N,N,N'*-Tetraäthyl-*N,N'*-dimethyl- β -chlortrimethylendiammoniumpikrat, $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{O}_{14}\text{N}_8\text{Cl}$ (entsprechend III). Aus dem vorigen mit sd. Jodmethyl; Überführung des krystall. Jodids ins Pikrat. Aus verd. A. Tafeln, F. 215° (Zers.). Entsteht auch aus dem Bromid, das aus II mit CH_3Br in Nitromethan als krystall. Körper gewonnen wurde. — Methyl-diäthyl-(β -chlor- γ -diäthylamino-*n*-propyl)-ammoniumdipikrat, $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{O}_{14}\text{N}_8\text{Cl}$, aus II mit

Jodmethyl über das gelbe Jodid. Aus verd. A. Nadeln, F. 193°. Das Bromid entsteht aus II mit Brommethyl in Nitromethan. — *N,N,N',N'-Tetraäthyl-N,N'-dimethyl- α,γ -propenyldiammoniumpikrat*, $C_{25}H_{34}O_{14}N_8$ (entsprechend IV). Aus III mit sd. alkoh. KOH. Aus Aceton-A. Prismen, F. 234° (Zers.). — *Methyl-diäthyl- γ -diäthylamino- Δ^{α} -propenyl- α -ammoniumpikrat*, $C_{24}H_{32}O_{14}N_8$ (entsprechend VII). Aus dem entsprechenden tertiär-quaternären Salz mit KOH in sd. A. Aus Aceton Prismen, F. 198°. — *N $^{\alpha}$,N $^{\alpha}$,N $^{\alpha}$ -Methyl-diäthyl-N γ ,N γ ,N γ -triäthyl- Δ^{α} -propenyl- α,γ -diammoniumpikrat*, $C_{26}H_{36}O_{14}N_8$ (entsprechend VIII). Aus dem vorstehenden Pikrat durch Überführung ins Chlorid u. die Base; Umsetzung mit Diäthylsulfat u. Soda in Nitromethan unter Feuchtigkeitsausschluß. Aus Aceton Tafeln, F. 229—230° (Zers.). — *Triäthyl- γ -diäthylamino- Δ^{α} -propenyl- α -ammoniumdipikrat*, $C_{25}H_{34}O_{14}N_8$. Aus der entsprechenden gesätt. Chlorverb. mit KOH in A. Aus Aceton-A. Nadeln, F. 167—168°. — *N $^{\alpha}$,N $^{\alpha}$,N $^{\alpha}$ -Triäthyl-N γ ,N γ ,N γ -methyl-diäthyl- Δ^{α} -propenyl- α,γ -diammoniumpikrat*, $C_{26}H_{36}O_{14}N_8$ (entsprechend VIIIa). Aus dem vorstehenden Pikrat wie oben. Aus Aceton Nadelbüschel, F. 230° (Zers.). — *N,N,N',N'-Tetraäthyl-N,N'-dimethyltrimethyldiammoniumpikrat*, $C_{25}H_{36}O_{14}N_8$. Aus dem IV entsprechenden Chlorhydrat in Eg. mit Platinschwarz u. H_2 oder aus Trimethylbromid u. Diäthylamin in Nitromethan u. Behandlung des isolierten Tetraäthyltrimethyldiamins (Kp., 81,9°) mit Jodmethyl in Nitromethan, Überführung ins Pikrat. Aus Aceton Nadeln, F. 282° (Zers.). — *N,N,N,N',N'-Pentaäthyl-N'-methyltrimethyldiammoniumpikrat*, $C_{26}H_{38}O_{14}N_8$. Aus $N^{\alpha},N^{\alpha},N^{\alpha}$ -Methyl-diäthyl-N γ ,N γ ,N γ -triäthyl- Δ^{α} -propenyl- α,γ -diammoniumpikrat (VIII) durch Red. des Chlorhydrats in Eg. Aus Aceton Rhomben, F. 263—264° (Zers.). — Bei den Oxydationsverss. wurden erhalten *Carboxymethyl-methyl-diäthylammoniumpikrat* (entsprechend V), F. 146° (nicht, wie WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 608, angibt, 153—154°), u. *Carboxymethyl-triäthylammoniumpikrat*, $C_{14}H_{10}O_9N_4$, aus W. Prismen, F. 193—194°, das auch aus Diäthylaminoessigester mit Jodäthyl in Nitromethan durch Kochen, Behandeln des Prod. mit Ag_2O u. Überführung ins Chlorid u. Pikrat dargestellt werden konnte. (Journ. chem. Soc., London 1931. 1666—83. Juli. Leeds, Univ., u. London, Univ. Coll.)

BERGMANN.

George Armand Robert Kon, Ernest Leton, Reginald Patrick Linstead und Leslie George Brett Parsons, *Die Chemie des Dreikohlenstoffsystems*. 26. Mitt. *Einige substituierte Acrylsäuren*. (25. vgl. C. 1931. I. 73.) Über den Einfluß von Alkylsubstituenten auf Beweglichkeit u. Gleichgewicht in tautomeren ungesätt. Säuren ist zwar schon viel Material bekannt geworden, doch bereiten die Beobachtungen über den Einfluß von α -Alkyl auf die Beweglichkeit noch einige Schwierigkeiten. GOLDBERG u. Linstead (C. 1928. II. 2452) haben gefunden, daß α -Methyl-n-pentensäuren u. die n-Pentensäuren selbst sich ungefähr mit derselben Leichtigkeit umlagern, während Kon u. Thakur (C. 1931. I. 73) bei Cyclopentyliden- u. Cyclohexylideneessigsäure eine starke Verminderung der Beweglichkeit durch α -Methylgruppen feststellten; ähnliche Beobachtungen haben Linstead u. Mann (C. 1931. II. 35) bei Itaconsäuren gemacht. Die verzögernde Wrkg. der α -Alkylgruppe zeigt sich auch bei den von den Vff. untersuchten substituierten Acrylsäuren: in den Systemen I \rightleftharpoons II, III \rightleftharpoons IV, V \rightleftharpoons VI u. VII \rightleftharpoons VIII betragen die Beweglichkeiten (in Stdn.) 0,64, 0,0058, 0,39 u. 0,0030; die Gleichgewichte liegen bei 21,5%, 33 u. 57% α - β -Säure. Zur Feststellung des Gleichgewichts wurden die reaktionsträgeren Säuren in geeigneten Gemischen mit wss. Alkali

I $C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 : CH \cdot CO_2H$	II $CH_3 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
III $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 : C(CH_3) \cdot CO_2H$	IV $CH_3 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$
V $C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 : CH \cdot CO_2H$	VI $C_2H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
VII $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 : C(C_2H_5) \cdot CO_2H$	VIII $C_2H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$

gekocht; VII u. VIII bleiben bei 24-std. Einw. von stark überschüss. KOH bei 100° nahezu unverändert. Im übrigen stimmen die Resultate mit der früher gefundenen allgemeinen Regel überein, daß α -Substituenten die α - β -Phase, β -Substituenten die β , γ -Phase stabilisieren u. daß Verlängerung der Kette über das δ -Atom hinaus das Gleichgewicht nur wenig beeinflusst. — Die verwendeten Säuren wurden durch jodometr. Analyse u. durch partielle Veresterung nach Eccott u. Linstead (C. 1929. II. 2875) auf Abwesenheit von Isomeren geprüft. I u. II wurden dabei in einer Reinheit erhalten, die bei der früheren Unters. (Kon u. Linstead, C. 1925. I. 2685) noch nicht möglich war; die Gleichgewichtsbest. von Linstead (C. 1927. I. 2649) ist ebenfalls mit nicht einheitlichem Material ausgeführt worden. — V ist von Gardner u. Haworth (Journ. chem. Soc., London 95. [1909]. 1963) als Fl. beschrieben worden; die reine Säure scheidet bei Abkühlung auf -20° eine feste Form vom F. 40° aus; das fl. Filtrat hiervon

ist wahrscheinlich ein fl. Stereoisomeres, das noch etwas von der festen Form gel. enthält. Es ist nicht gelungen, die fl. Form durch Säuren, Alkalien oder Acetanhydrid in die feste Form überzuführen. Das Chlorid aus der fl. Säure ist ein Gemisch; es gibt im Gegensatz zu Chloriden anderer derartiger Säuren (vgl. NEWBERY, C. 1925. I. 1588) keine homogenen Derivate u. liefert mit Ameisensäure geringe Mengen der festen Form.

Versuche. Darst. der Säuren durch Kondensation von Ketonen mit α -Bromfettsäureestern u. Zn in Bzl.; die β -Oxyester wurden zur Gewinnung der α, β -Säuren mit Alkali verseift u. die Säuren mit Acetanhydrid gekocht; zur Gewinnung der β, γ -Säuren wurde die Ester nach DARZENS (Compt. rend. Acad. Sciences 152. [1911]. 1601) dehydratisiert u. die erhaltenen β, γ -Ester mit k. 5%₀ig. alkoh. Alkali verseift. Die Säuren wurden jeweils durch teilweise Veresterung (C. 1929. II. 2875) gereinigt. Best. der Jodwerte (JZ) nach LINSTEAD u. MAY (C. 1928. I. 498); Rk.-Dauer bei den Säuren in NaHCO_3 -Lsg. 10 Min., bei den Estern in Chlf. 1 Stde. Best. der Gleichgewichte durch Vergleichskurven der Jodwerte (s. Original). — β -Äthyl- Δ^{α} -pentensäure, β, β -Diäthylacrylsäure (I), Kp.₁₇ 122°, D.₄¹⁸ 0,97159, n_D¹⁸ 1,46867. JZ. = 1,2%₀. — β -Äthyl- Δ^{β} -pentensäure (II), Kp._{17,5} 122°, D.₄^{21,3} 0,96389, n_D^{21,2} 1,44803. JZ. = 64,8%₀. — Äthylester, Kp.₁₇ 78–80°, D.₄²⁰ 0,90241, n_D²⁰ 1,43237. JZ. = 78,7%₀. — β -Oxy- β -methylhexensäureäthylester, C₉H₁₈O₃, aus Bromessigester u. Methylpropylketon. Kp.₁₃ 98°, D.₄²⁰ 0,9479, n_D²⁰ 1,43087. Die freie Säure kristallisiert nicht (AgC₇H₁₃O₃). Daraus β -Methyl- Δ^{α} -hexensäure, β -Methyl- β -propylacrylsäure, C₇H₁₂O₂ (V), Kp.₁₄ 120°, D.₄^{19,4} 0,96836, n_D^{19,2} 1,46659. JZ. 1,4–1,7%₀. Beim Abkühlen auf –20° scheidet sich die feste Form (F. 40°; s. o.) aus. Ozonisierung der fl. Säure liefert Methylpropylketon u. Oxalsäure. — β -Methyl- Δ^{β} -hexensäure (VI), C₇H₁₂O₂, Kp.₁₀ 113°, D.₄^{20,7} 0,95487, n_D^{20,7} 1,44692. JZ. 56,0%₀. Oxydation mit KMnO₄ in Sodalsg. liefert Oxalsäure, Essigsäure u. Propionsäure (p-Toluide, F. 148° u. 123°). — Äthylester, Kp.₂₆ 84–85°, D.₄^{20,7} 0,89609, n_D^{20,7} 1,43087, JZ. 80,2%₀. — β -Oxy- α -methyl- β -äthylvaleriansäureäthylester, C₁₀H₂₀O₃, aus Diäthylketon u. α -Brompropionsäureäthylester. Kp.₁₇ 105–108°, D.₄²⁰ 0,96220, n_D²⁰ 1,43597. Die freie Säure ist fl. u. riecht stark nach Propionsäure. — α -Methyl- β -äthyl- Δ^{α} -pentensäure, α -Methyl- β, β -diäthylacrylsäure (III), Kp.₁₂ 122°, D.₄^{20,5} 0,96018, n_D^{20,5} 1,47183. JZ. 1,6%₀. AgC₈H₁₃O₂. Mit KMnO₄ entsteht Diäthylketon. — α -Methyl- β -äthyl- Δ^{β} -pentensäure, C₈H₁₄O₂ (IV), Kp.₁₄ 116–117°, D.₄^{20,3} 0,95548, n_D^{20,3} 1,45003. JZ. 78,3%₀. — Äthylester, Kp.₁₃ 76–78°, D.₄²⁰ 0,89862, n_D²⁰ 1,43417. JZ. 65,8%₀. — β -Oxy- β -methyl- α -äthylhexensäureäthylester, aus Methylpropylketon u. α -Brombuttersäureester. Kp.₁₅ 120°, D.₄²² 0,94514, n_D²² 1,43618. — β -Methyl- α -äthyl- Δ^{α} -hexensäure, C₉H₁₆O₂ (VII), Kp.₁₂ 127°, D.₄²⁰ 0,95258, n_D²⁰ 1,46916. JZ. 1,5%₀. AgC₉H₁₅O₂. Mit KMnO₄ entsteht Methylpropylketon. — β -Methyl- α -äthyl- Δ^{β} -hexensäure, C₉H₁₆O₂ (VIII), Kp.₁₃ 130°, D.₄²⁰ 0,93536, n_D²⁰ 1,45073. JZ. 71,9%₀. — Äthylester, Kp.₁₄ 90°, D.₄^{19,5} 0,88788, n_D^{19,5} 1,43568. JZ. 48,3%₀. — Die Säuren III, IV, VII u. VIII liefern keine festen Derivate. (Journ. chem. Soc., London 1931. 1411–18. Juni. London SW 7, Imperial Inst. of Science and Technology.) OSTERTAG.

Ernest Harold Farmer und Thakorbhai Naranji Mehta, Muconsäure und Hydromuconsäure. V. Mitt. Esteradditionen an Muconsäureester. (IV. vgl. C. 1927. I. 2899.) Bei der Einw. von alkoh. Na-Malonester oder Na-Cyanessigester auf Muconsäureester bei Raumtemp. (vgl. C. 1923. I. 1451) bildet sich an Stelle der n. Verb. I unter Umlagerung der Doppelbindung II. I u. II sollten mit III im Gleichgewicht stehen (I \rightleftharpoons II \rightleftharpoons III). I läßt sich jedoch bei Anwendung einer unter dem molaren Verhältnis liegenden Na-Menge u. von sehr wenig A. in guter Ausbeute, aber nicht frei von II u. III, erhalten, da es nach Oxydation eine Farbrk. mit FeCl₃ gab, ohne daß sich indessen die entsprechenden Ketoester isolieren ließen. Ozonspaltung führt I in Oxalsäure u. Tricarballysäure über. Das Doppeladditionsprod. IV war nicht erhältlich. C₅H₅O₂C·CH:CH·CHX·CH₂·CO₂C₂H₅ (I) C₅H₅O₂C·CH₂CH₂·CX:CH·CO₂C₂H₅ (II) C₅H₅O₂C·CH₂·CH:CX·CH₂·CO₂C₂H₅ (III) C₅H₅O₂C·CH₂CHX·CHX·CH₂·CO₂C₂H₅ (IV)
X = CH(CO₂C₂H₅)₂ oder CH(CN)·CO₂C₂H₅

Versuche. Δ^{α} -Buten- α - δ -dicarbäthoxy- γ -malonester, C₁₇H₂₆O₈ (II). Aus Na-Malonester u. Muconsäureester. Farbloses Öl, Kp.₂ 175–180°. Das bei der Ozonspaltung erhaltene Prod. (enthaltend Δ^{α} oder β -Buten- α, δ -dicarbäthoxy- β -malonester) gab mit FeCl₃ eine tiefe Färbung. Die Menge an Nebenprodd. war aber sehr klein, denn bei weiterer Oxydation der bei der Ozonspaltung erhaltenen Aldehyde blieben keine neutralen Substanzen zurück. An Säuren wurden nur Oxalsäure u. Tricarballysäure (F. 160°) isoliert. Dieselben wurden auch bei der oxydativen Spaltung mit Permanganat

erhalten. (Journ. chem. Soc. London 1931. 1762—64. Juli. London, Imp. Coll. of Science and Techn.)

HELLRIEGEL.

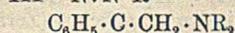
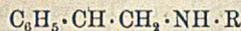
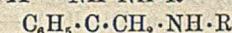
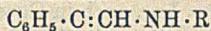
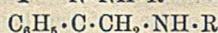
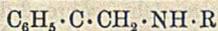
Shin-ichiro Fujise, *Über die phytochemische Reduktion der Oxalelessigsäure zu Äpfelsäure. Oxalelessigester* wird durch Hefe phytochem. reduziert, u. infolge der leichten Verseifbarkeit des Äpfelsäureesters erhält man direkt Äpfelsäure. An freier Oxalelessigsäure läßt sich diese Rk. nicht studieren, da in Berührung mit Hefe leicht Decarboxylierung eintritt. Die entstehende Äpfelsäure ist lävögr. Sie wurde als saures Cinchoninmalat isoliert. Dieses zeigte F. 197—198° u. $[\alpha]_D^{21} = +148,6^\circ$ für $c = 2,009$. (Biochem. Ztschr. 236. 231—36. 25/6. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochemie.)

KOBEL.

Frederick Daniel Chattaway und **Harry Irving**, *2,4,6-Trichlorphenylhydrazin. 2,4,6-Trichlorphenylhydrazin*, das sehr leicht durch Red. von 2,4,6-Trichlorbenzoldiazoniumchlorid mit SnCl_2 darzustellen ist, bildet ein recht beständiges Hydrochlorid, farblose Acylderiv. sowie gut kristallisierende Hydrzone mit Aldehyden, Ketonen u. Ketosäuren. — *2,4,6-Trichlorphenylhydrazinhydrochlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{HCl}$. Trichloranilin wird bei 0 bis -5° diazotiert u. mit SnCl_2 -Lsg. 1 Stde. bei 5° gehalten, wobei sich allmählich das Hydrochlorid abscheidet. Aus W. Blättchen, die im geschlossenen Röhrchen bei 350° noch nicht dunkeln oder schm. *Freie Verb.*, F. 143—144°, aus PÄe. Wird von alkal. Permanganat oder FEHLINGS Lsg. unter N_2 -Entw. u. Bldg. von Trichlorbenzol leicht zers. — β -Acetylderiv., $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}_2\text{Cl}_3$. Aus Eg. oder A. Prismen, F. 157°. — β -Benzoylderiv., $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}_3$. Aus A. Prismen, F. 163,5°. — β -Benzoyl- α -acetylderiv., $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_3$. Aus vorigem mit Acetylchlorid. Prismen aus A., F. 156°. — Citraconylderiv., $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_3$. Aus A. Prismen, F. 166—167° (Zers.). — Zimtaldehyd-2,4,6-trichlorphenylhydrazon, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}_3$. Prismen, F. 104—105°. — Benzaldehyd-2,4,6-trichlorphenylhydrazon, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$, F. 91—92°. — Weitere Hydrzone mit: Salicylaldehyd, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}_3$, F. 98,5—99,5°; 2,4-Dinitrobenzaldehyd, $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_3$, F. 109—110°; 2,4,6-Trinitrobenzaldehyd, $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_5\text{Cl}_3$, F. 145—146°; Aceton, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$, F. 58—59°; Benzophenon, $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}_3$, F. 106—107°; Mesoazalsäure, $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_3$, F. 183° (Zers.); Brenztraubensäure, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_3$, F. 126—127°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 1740—43. Juli. Oxford, The Queen's Coll.)

HELLRIEGEL.

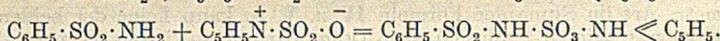
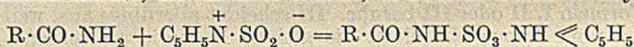
M. Busch, Ludwig Wesely und **Oskar Küspert**, *Zur Kenntnis der Hydrazonisomerie. II. Auftreten von Molekularverbindungen stereoisomerer Hydrzone.* (I. vgl. C. 1925. I. 90.) Nach neueren Erfahrungen bei Ketoximen (C. 1930. I. 2549) schien es nicht ganz unmöglich, daß die Isomerie der Phenacylaminhydrzone auf Desmotropie im Sinne der Formeln I, II oder III beruhe. III scheidet allerdings aus, weil Hydrzone aus Hydrazinen vom Typus $\text{NH}_2 \cdot \text{NR}_2$ die gleiche Isomerie aufweisen. Ist letztere von geomet. Art im Sinne der Formeln IV u. V, so kann keine der beiden Formen mit Aldehyden reagieren, während sich Desmotrope vom Typus II mit Aldehyden zu Imidazolen kondensieren müßten. Es hat sich gezeigt, daß beide Formen nicht reagieren; sie müssen demnach stereoisomer sein (IV u. V). — Vff. fanden nun, daß diese Hydrzone in 3 Formen auftreten. Unter geeigneten Bedingungen entsteht zunächst ein meist oranges Prod., welches beim Umkristallisieren aus indifferenten Lösungsm. erhalten bleibt, aber durch andere Solvenzien, am besten Chlf.-A., in 2 gelbe Prodd. zerlegt wird, welche die Stereoisomeren darstellen u. als *n*- u. *h*-Hydrazon (niedrig- u. hochschm.) bezeichnet werden. Aus Analogiegründen (I. Mitt.) darf man im *h*-Hydrazon die *syn*-Form (IV), im *n*-Hydrazon die *anti*-Form (V) erblicken. Die *n*-Form geht in sd. A. langsam, in sd. Eg. schnell in die *h*-Form über; die FF. differieren nur um wenige Grade. Die orangene 3. Form, welche ca. 20° höher schm. u. schwerer l. ist, ist eine Molekülverb. beider Formen u. kann auch aus diesen dargestellt werden. Sie ist den Racematen opt. Antipoden vergleichbar. Bemerkenswert ist, daß Phenacylaminhydrzone aus primären Hydrazinen nicht zur Bldg. von dimolekularen Formen neigen. Aber auch bei einem Hydrazon vom Typus VI konnten zwar die Stereoisomeren, aber keine Molekülverb. erhalten werden.



Versuche. Benzylphenylhydrzone des *N*-Phenacyl-*p*-toluidins, $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_3$ (nach IV u. V). 10 g asymm. Benzylphenylhydrazinhydrochlorid u. 8 g Na-Acetat in A.

lösen, Filtrat mit Chlf.-Lsg. von 8 g N-Phenacyl-p-toluidin u. 2 cem Eg. versetzen, 5 Stdn. auf ca. 60° erwärmen, Chlf. im Vakuum abdest., mit W. füllen, Öl in Ä. aufnehmen, trocknen u. einengen. Man erhält so die *dimolekulare Form*, aus Bzl.-PAc. orangefarbene Krystalldrusen, F. 141°. Zur Zerlegung in k. Chlf. lösen, 1,5 Vol. A. zugeben, Chlf. verdunsten lassen. Es erscheinen nacheinander 3 Krystallfraktionen; die zweite ist noch Ausgangsmaterial u. wird von neuem mit Chlf.-A. behandelt. Die 1. Fraktion ist *n-Hydrason*, derbe, goldgelbe Nadeln aus A. oder Aceton-A., F. 118°. Die 3. Fraktion ist *h-Hydrason*, hellgelbe Nadeln aus A. bei 50°, dann Chlf.-A., F. 127°. Löst man gleiche Teile der n- u. h-Form in Bzl. u. gibt vorsichtig PAc. zu, so krystallisiert die dimolekulare Form aus. — *Methylphenylhydrazone des N-Phenacyl-p-toluidins*, C₂₂H₂₃N₃. Kondensiert man in k. Chlf. + etwas Eg., gibt nach ca. 20 Stdn. A. zu u. verdunstet das Chlf., so erhält man das *n-Hydrason* in orangenen Blättchen, nach Umkrystallisieren Prismen, F. 155,5°. Dagegen entsteht in A. + etwas Eg. bei 60—65° (6 Stdn.) auch das Isomere; mühsame Trennung mit CH₃OH oder A. Das *h-Hydrason* bildet gelbliche Nadeln, F. 160—161°. Aus beiden wie oben die *dimolekulare Verb.*, gelbe Nadeldrusen, F. 176°, aus CH₃OH oder A. unlösbar, dagegen durch Chlf.-A. zerlegt. — *Benzylphenylhydrazone des N-Phenacyl-p-anisidins*, C₂₈H₂₇ON₃. In A. + etwas Eg. 1 Stde. kochen, Krystalle mit Chlf. behandeln, Lsg. mit gleichem Vol. A. versetzen, Chlf. verdunsten, Krystallgemisch mit A. bei ca. 50° digerieren. Aus der Lsg. das *h-Hydrason*, hellgelbe Nadeln aus Chlf.-A., F. 126°. Ungel. Teil ist das *n-Hydrason*, aus Chlf.-A. durch Verdunsten kanariengelbe Blättchen oder Tafeln, F. 119°. Schüttelt man das Rk.-Gemisch 1 Stde., erhitzt 3 Stdn. auf W.-Bad, fällt mit W. u. nimmt das Öl in Ä. auf, so erhält man die *dimolekulare Form*, aus Bzl. + PAc. orangefarbene Blättchendrusen, F. 140°. Diese bildet sich auch aus den beiden Isomeren wie oben. — *Benzylphenylhydrazone des N-Phenacyl-N-methylanilins*, C₂₈H₂₇N₃ (nach VI). In k. Chlf. + etwas Eg. im Dunkeln (12 Stdn.), dann verdunsten, mit wenig A. waschen. Aus A. zuerst das *h-Hydrason*, gelbliche Nadelchen, F. 121°. Aus der Mutterlauge mit W. u. Ä. das *n-Hydrason*, goldgelbe Blättchen aus Chlf.-A., F. 93—94°. Keine dimolekulare Verb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1589—96. 8/7. 1931. Erlangen, Univ.) LINDENBAUM.

Paul Baumgarten und Ilse Marggraff, Zur Kenntnis der N-Acylsulfamidensäuren. (Vgl. C. 1931. I. 1744 u. früher.) Diese Säuren entstehen ganz allgemein, wenn man je 1 Mol. eines Säureamids u. einer trisubstituierten Sulfamidssäure, besonders der N-Pyridiniumsulfonsäure, miteinander erhitzt, u. zwar in Form der Pyridiniumsalze:



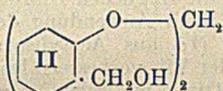
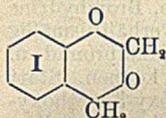
Aus diesen Salzen lassen sich die Alkalisalze leicht erhalten. Dargestellt wurden die K-Salze der *N-Acetyl-* (I), *N-Benzoyl-* (II) u. *N-Benzolsulfonylsulfamidssäure* (III). Die freien Säuren sind nicht isolierbar, da sie in der angesäuerten Lsg. der Salze langsam in der Kälte, sofort in der Hitze zu Säureamid u. H₂SO₄ hydrolysiert werden. Bei III tritt diese Rk. ausschließlich ein, während I u. in sehr verd. Lsg. (0,1%ig.) auch II daneben wie folgt gespalten werden: R·CO·NH·SO₃H + H₂O = R·CO₂H + NH₂·SO₃H. Diese Rk. beträgt bei I ca. 25%, bei II nur noch ca. 2% der gesamten Spaltung. Die N-S-Bindung der Sulfamidssäure wird demnach durch Einführung eines Acyls in viel höherem Grade geschwächt als die C-N-Bindung eines Säureamids durch Einführung von SO₃H in das NH₂. — Die N-Acylsulfamidssäuren bilden *Monosalze*, R·CO·NH·SO₃Me bzw. R·SO₂·NH·SO₃Me, u. *Disalze*, R·CO·NMe·SO₃Me bzw. R·SO₂·NMe·SO₃Me oder R·CO·N : SO(OMe)₂ bzw. R·SO₂·N : SO(OMe)₂ oder R·C(OMe) : N·SO₃Me bzw. R·SO(OMe) : N·SO₃Me. Letztere bilden sich um so leichter u. sind um so beständiger, je stärker die Säure des Acyls ist. III bildet stark saure Mono- u. neutrale Di-, II schwach saure Mono- u. alkal. Di-, I lackmusneutrale Mono- u. stark alkal. Dialkalisalze. Das Di-K-Salz von III zers. sich in h. wss. Lsg. auch in Ggw. von Lauge nicht, während die Di-K-Salze von I u. II (erstes schneller als letzteres) Hydrolyse erleiden: (R·CO·N·SO₃)₂K₂ + H₂O = R·CO₂K + NH₂·SO₃K. Dagegen ist die Beständigkeit der Monoalkalisalze umgekehrt (Zerfall in Amid u. Disulfat). — Die Monosalze zerfallen beim Erhitzen in Nitril u. Disulfat: R·CO·NH·SO₃Me = R·CN + MeHSO₄. Da sich die Pyridiniumsalze ebenso verhalten, erhält man die Nitrile auch durch höheres Erhitzen der Schmelze von Säureamid u. N-Pyridiniumsulfonsäure.

Versuche. *Pyridiniumsalz der N-Acetylsulfamidssäure*, C₇H₁₀O₄N₂S. Acetamid

u. N-Pyridiniumsulfonsäure kurz auf ca. 100° erhitzen, erstarrte M. schnell in h. absol. A. + etwas Pyridin lösen u. abkühlen, mit A. u. Ä. waschen. Tafeln u. Prismen, F. 123—124°. Wird durch sd. W. hydrolysiert. Wird obige Schmelze auf 180—190° erhitzt, so geht *Acetonitril* über. — *Mono-K-Salz*, $C_2H_4O_4NSK + H_2O$. Aus vorigem in W. mit 1 Mol. KOH, mit A. fällen; oder obige Schmelze in W. lösen, mit K_2CO_3 oder KOH alkalisieren, mit Essigsäure eben ansäuern, mit A. fällen. Stäbchen aus 80%ig. A. — *Di-K-Salz*, $C_2H_3O_4NSK_2 + 2H_2O$. Voriges in wenig W. mit KOH versetzen, mit A. fällen. Schüppchen. In wss. Lsg. Ndd. mit $AgNO_3$ u. $BaCl_2$. — *Mono-K-Salz der N-Benzoylsulfamidssäure*, $C_6H_5O_2NSK + H_2O$. Benzamid u. N-Pyridiniumsulfonsäure 2 Min. auf 140—150° erhitzen, nach Erkalten mit 15%ig. KOH versetzen, in Eisw. kühlen, mit Essigsäure neutralisieren. Blättchen aus wenig W. Wird obige Schmelze auf 220° erhitzt, so gehen ca. 90% *Benzonitril* über. — *Di-K-Salz*, $C_7H_5O_4NSK_2$. Durch Lösen des vorigen in überschüssiger KOH u. Füllen mit A. Krystallin. In wss. Lsg. Ndd. mit $BaCl_2$ u. $AgNO_3$. — *Di-K-Salz der N-Benzolsulfonylsulfamidssäure*, $C_6H_5O_5NS_2K_2$. Benzolsulfamid u. N-Pyridiniumsulfonsäure 5 Min. auf 200° erhitzen, in wenig W. lösen, mit KOH schwach alkalisieren, mit Essigsäure ansäuern, mit A. fällen, aus 50%ig. + absol. A. umfällen. Blättchen. In wss. Lsg. Ndd. mit $AgNO_3$ u. $BaCl_2$. — *Mono-K-Salz*, $C_6H_6O_5NS_2K$. Voriges in W. unter Eiskühlung mit $HClO_4$ versetzen, Filtrat mit A. u. Ä. fällen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1582—88. 8/7. 1931. Berlin, Univ.)

LINDENBAUM.

Wilson Baker, *Cyclische Schwefelsäureester*. I. Mitt. *Die Reaktionen des Methylensulfats*. Methylensulfat, dem eine andere als die einfache Formel $CH_2 \cdot O_2 \cdot SO_2$ zukommen scheint, ist ein geeignetes



Agens für die Methylenierung von o-Dioxyphenolen, Monoxyphenolen, Alkoholen u. Glykolen. Die ersten geben Methylendioxybenzole, die zweiten Äther vom Typ $PhO \cdot CH_2 \cdot OPh$. Alkohole liefern Acetale, Glykole flüchtige Methylenäther $[CH_2]_n \cdot O_2 \cdot CH_2$, während Saligenin in 1,3-Benzdioxin (I) (vgl. CHATTAWAY u. CALVET Y PRATS, C. 1928. II. 152) bzw. Di-(o-oxymethylphenoxy)-methan (II) übergeht.

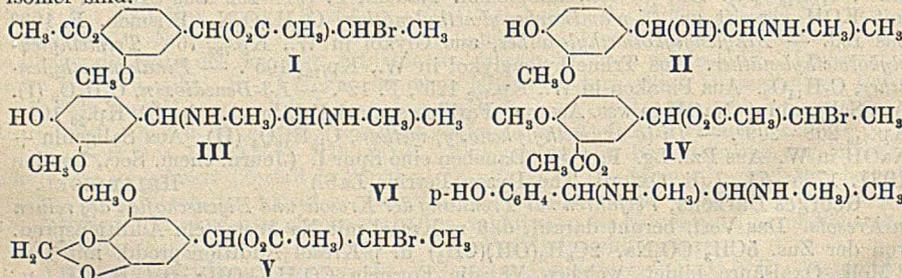
Versuche. *Methylensulfat*, $(CH_2SO_4)_n$ (vgl. DELÉPINE u. DELABY, Bull. Soc. chim. France 21 [1899]. 1055). Aus 50% SO_3 -haltiger H_2SO_4 u. Paraformaldehyd. Durch Waschen mit W. gereinigt, bildet es farblose Krystalle vom F. 155° (teilweise Zers.). Ausbeute > 60%. Ist völlig stabil u. unbegrenzt haltbar. — *Brenzcatechinmethylenäther*. Durch Methylenierung von Brenzcatechin in K_2CO_3 -haltigem Bzl. oder seinem Di-Na-Salz in Aceton. Farbloses Öl, Kp. 756 173—174°. — *Piperonal*. Aus Protocatechualdehyd, F. 37° aus Lg. Protocatechusäure war nicht methylenierbar. — Die Methylenäther von Phenol, o-, m- u. p-Kresol wurden in Bzl. + K_2CO_3 dargestellt. *Diphenylmethylenäther*, farbloses Öl, Kp. 293—295°, Kp. 42 187—188°, F. 16°. *Dim-tolylmethylenäther*, Kp. 19 187—188°, F. 44°. *Di-p-tolylmethylenäther*, Kp. 18 191—192°, F. 40°. *Di-o-tolylmethylenäther*, Kp. 16 178—179°, F. 30°. — *Di-m-nitrophenylmethylenäther*, $C_{13}H_{10}O_6N_2$. Nadeln, aus A., F. 112°. — *Di-p-nitrophenylmethylenäther*, F. 147°. — *Di-o-nitrophenylmethylenäther*, F. 129°. — *Guajacalmethylenäther*, $C_{15}H_{16}O_4$. Durch Methylenierung von Guajacol in Aceton + NaOH + W. Platten, F. 83° aus A. — *Di-p-methoxyphenylmethylenäther*, $C_{15}H_{16}O_4$. Ebenso aus p-Methoxyphenol. Aus A., F. 54°. — Mit Resorcinmonomethyläther wurde ein anscheinend unreines Prod. vom Kp. 10 119—121° erhalten, das nicht kristallisierte. — *Di-p-acetaminophenylmethylenäther*, $C_{17}H_{16}O_4N_2$. Aus p-Acetaminophenol. Nadeln, F. 191—192° aus CH_3OH . Wird mit KOH verseift zu *Di-p-aminophenylmethylenäther*, $C_{13}H_{14}O_2N_2$, Prismen, F. 103° aus Bzl. — *Äthylenglykolmethylenäther*, aus Glykol in W., Kp. 752 76°. *Trimethylenglykolmethylenäther*. Aus Trimethylenglykol in W., Kp. 754 105°. — *Pinakolmethylenäther*, $C_7H_{14}O_2$. Aus Pinakon in W., Kp. 752 125°, F. 12°. — 1,3-Benzdioxin, $C_6H_8O_2$ (I). Aus Saligenin + NaOH in wss. Aceton. Farbloses, stark lichtbrechendes Öl, Kp. 20 101°, Kp. 749 208—209°. — *Di-(o-oxymethylphenoxy)-methan*, $C_{15}H_{16}O_4$ (II). Aus Saligenin + NaOH in W. Aus Bzl.-Lg. F. 118°. Daneben eine Spur I. (Journ. chem. Soc., London 1931. 1765—71. Juli. Oxford, The Dyson Perrins Lab.)

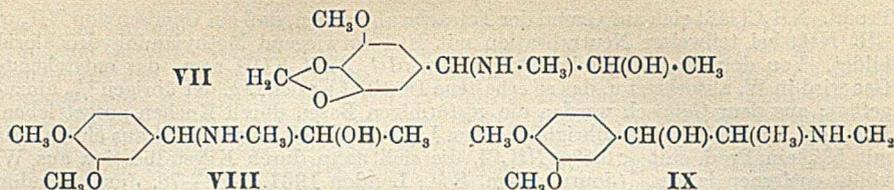
HELLRIEGEL.

Georges Darzens, *Verfahren zur Trennung der Kresole und Eigenschaften des reinen m-Kresols*. Das Verf. beruht darauf, daß m-Kresol mit Na-Acetat ein Additionsprod. von der Zus. $5CH_3 \cdot CO_2Na$, $2C_6H_4(OH)(CH_3)$ u. p-Kresol Additionsprod. mit 1 u. 2 Moll. Oxalsäure bildet, welchen Vf. die Formeln $CO_2H \cdot C(OH)_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ u.

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ erteilt. Man geht von techn. Kresolgemisch aus, welches nach dem RASCHIGSchen Nitrierungsverf. aus ca. 60% m- u. 40% p-Kresol besteht, löst dasselbe in einem wasserfreien Lösungsm. (Bzl., Toluol usw.), gibt die notwendige Menge wasserfreies Na-Acetat zu, rührt kräftig, saugt den Nd. ab, wäscht ihn u. zerlegt ihn mit W. Ebenso verfährt man mit Oxalsäure. Die Reihenfolge beider Operationen ist gleichgültig. Das Verf. ist billig, da Na-Acetat u. Oxalsäure zurückgewonnen werden können. m-Kresol bildet auch mit K-Acetat einen Komplex, welcher jedoch hygroskop. u. schwer zu waschen ist. — Das so erhaltene m-Kresol zeigt F. 6–8° u. ist für die meisten Zwecke hinreichend rein. Die weitere Reinigung erfolgt im großen durch fraktionierte Krystallisation, im kleinen besser über das Benzoylderiv. Das absol. reine m-Kresol zeigt F. 11,8°; Kp.₁₇ 98°; Kp.₇₅₂ 200,5° (korr.); D.₄ 1,0501; D.₂₂ 1,039; n_D²² = 1,5352; M_D = 32,62. Benzoylderiv., aus A., F. 56°. Acetylderiv., F. 12°. Reines m-Kresol gibt, der RASCHIGSchen Nitrierungsprobe unterworfen, 184% Trinitroderiv., u. dieser Wert wird auch bei einem Gemisch von m- u. p-Kresol erreicht. Die bisher zugrunde gelegte Nitrierungszahl 174%₀ gibt demnach zu hohe Werte. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1657–59. 22/6. 1931.) LB.

Thomas Marvel Sharp und William Solomon, *Basen, die sich von einigen substituierten Propenylbenzolen ableiten nebst einer Bemerkung über die Darstellung von reinem Methylamin*. Die Umsetzung von Basen mit Halogenhydrinen vom Typ $\text{Ar} \cdot \text{CH}(\text{OR}) \cdot \text{CHXR}'$, worin R u. R' = H oder CH_3 , X = Halogen, ist namentlich in der Richtung auf die Synthese von Adrenalin u. Ephedrin häufig untersucht worden, hat aber bei Verb. mit phenol. OH-Gruppen noch nie zu befriedigenden Resultaten geführt (vgl. z. B. KOLLER, C. 1927. I. 1579); die fraglichen Dibromide, Bromhydrine u. Methoxybromide sind sehr unbeständig. Durch Anwendung des verhältnismäßig beständigen Acetylisoegenolacetoxybromids (I; aus Acetylisoegenoldibromid u. Ag-Acetat) hätte sich das Verf. nach Ansicht der Vff. verbessern lassen können. Statt des bei der Rk. mit Methylamin erwarteten α -Oxy- β -methylamino- α -4-oxy-3-methoxyphenylpropane (II) entstand aber ein Diamin (III), das auch aus Methylamin u. Acetylisoegenoldibromid direkt erhalten werden konnte. Bei der Unters. ähnlicher Acetoxybromide wurde gefunden, daß das Derivat des Acetylisochoavibetols (IV) zwei isomere Monoaminbasen A u. B, das des Isomyristicins (V) eine Monoaminbase lieferte. Die Bldg. des Diamins ist also nicht auf die Acetoxygruppe in der Seitenkette, sondern auf die kernständige des Acetoxyisoeugenols zurückzuführen. Dies ergab sich auch aus der Bldg. des Diamins VI aus p-Acetoxypropenylbenzol. — Die Konst. der aus IV u. V erhaltenen Basen ergibt sich nicht aus ihrer Bldg., weil intermediär Oxyde auftreten. Verwendet man an Stelle des Acetoxybromids V das Methoxybromid u. demethyliert die erhaltene Base, so erhält man eine Verb., die sowohl von der Base aus dem Acetoxybromid als auch von der daraus durch Acetylierung u. Hydrolyse erhaltenen diastereoisomeren Base verschieden u. daher strukturisomer ist; der Base aus dem Acetoxybromid hat man deshalb die Struktur VII zuzuschreiben. — Die aus IV erhaltene Aminbase A gibt mit Diazomethan einen Methyläther (F. 60–62°), der mit einer von MANNICH (Apoth.-Ztg. 24 [1909]. 60) als VIII formulierten Verb. ident. ist. Diese Formel ist nicht streng bewiesen, aber sehr wahrscheinlich. B gibt einen isomeren Methyläther (F. 95–97°); der aus dem Methoxybromid erhaltene Methyläther IX schm. bei 130 bis 131°. Durch Einw. von PCl_5 u. Behandlung des Prod. mit alkoh. KOH gehen die Äther F. 62° u. F. 95–97° in den Äther F. 130–131° über, es erfolgt also bei dieser Rk. strukturelle Umwandlung; wahrscheinlich tritt intermediär ein cycl. Imin auf. Es läßt sich demnach nicht feststellen, ob die Basen A u. B strukturisomer oder stereoisomer sind.

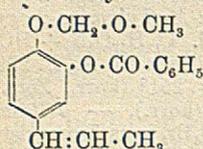




Versuche. *Acetylisoegenolacetoxybromid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{Br}$ (I), aus Acetylisoegenoldibromid u. Ag-Acetat in Eg. Krystalle. — α, β -*Bismethylamino- α -[4-oxo-3-methoxy-phenyl]-propan* (III), durch Einw. von alkoh. Methylaminslg. auf I oder auf Acetylisoegenoldibromid bei 130° . Wurde nicht krystallin erhalten, wird an der Luft rasch dunkel. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$, Nadeln aus verd. A., F. 254° (korr.); die Schmelze bildet eine obere rote u. eine untere, trübe gelbe Schicht (charakterist.!). — *Isomyristicinacetoxybromid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{35}\text{O}_5\text{Br}$ (V), aus Isomyristicindibromid u. Ag-Acetat in Eg. Tafeln aus Lg., F. $62\text{--}64^\circ$ (korr.). Liefert mit Methylamin in A. α -*Methylamino- β -oxy- α -[3-methoxy-4,5-methylendioxyphenyl]-propan* (VII), hellgelbes Öl. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} + \text{HCl}$, Prismen aus A., F. $233\text{--}235^\circ$ (korr., Zers.). $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} + \text{HBr}$, Prismen aus A., F. 239° (korr., Zers.). *Oxalat*, $2\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, Prismen aus A., F. 251° (korr., Zers.). *Pikrat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, gelbe Nadeln, F. $179\text{--}182^\circ$ (korr.). — β -*Brom- α -methoxy- α -[3-methoxy-4,5-methylendioxyphenyl]-propan*, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Br}$, aus Isomyristicindibromid u. NaOCH_3 in Methanol. Farbloser Firnis. Liefert mit Methylamin in A. *3-Methoxy-4,5-methylendioxyphenyläthylketon* u. β -*Methylamino- α -methoxy- α -[3-methoxy-4,5-methylendioxyphenyl]-propan*, gelbes Öl; $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N} + \text{HCl}$, F. 252° (korr., Zers.), das bei 21-std. Einw. von konz. HCl in β -*Methylamino- α -oxy- α -[3-methoxy-4,5-methylendioxyphenyl]-propan* (im Original steht irrtümlich β -Methylamino- α -methoxy) $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ übergeht. Prismen aus Aceton oder Bzl. + Ae., F. $122\text{--}124^\circ$ (korr.). $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} + \text{HCl}$, Prismen aus A., F. $194\text{--}198^\circ$ (korr.). — *Diastereoisomeres α -Methylamino- β -oxy- α -[3-methoxy-4,5-methylendioxyphenyl]-propan*, aus dem Hydrochlorid von VII durch Kochen mit Acetanhydrid + Acetylchlorid u. Verseifen des Rk.-Prod. mit alkoh. KOH. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} + \text{HCl}$, Krystalle aus A., F. $212\text{--}216^\circ$ (korr.). — *Acetylisocharibetol*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$, Täfelchen aus A., F. 101° (korr.). *Dibromid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Br}_2$, Darst. mit Br in Ae. F. $109\text{--}111^\circ$ (korr.). *Acetoxybromid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{Br}$ (IV), aus dem Dibromid u. Ag-Acetat in Eg. Sirup. Liefert mit Methylamin in A. zwei isomere Basen $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, die durch Krystallisation ihrer n. Oxalate aus Methanol getrennt werden. *Base A*, Prismen aus A., F. $143\text{--}146^\circ$ (korr.). *Oxalat*, $2\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, Nadeln aus Methanol, F. $222,5^\circ$ (korr., Zers.), nimmt an der Luft $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ auf. *Base B*, Prismen aus A., F. $166\text{--}167^\circ$ (korr.). *Oxalat*, $2\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, Nadeln aus Methanol, F. $222,5^\circ$ (korr., Zers.); gibt mit dem Oxalat von A F.-Depression. — *Methyläther der Base A* $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ (VIII), aus der Base A u. Diazomethan in Ae. Prismen aus Ae., F. $60\text{--}62^\circ$ (korr.). $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} + \text{HCl}$, Nadeln aus Methanol, F. $206\text{--}207^\circ$ (korr.). *Oxalat*, Krystalle aus Aceton, F. 147° (korr., Zers.). — *Methyläther der Base B* $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$, aus der Base B u. Diazomethan in Ae. Tafeln aus Ae., F. $95\text{--}97^\circ$ (korr.). $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} + \text{HCl}$, Nadeln aus A., F. $204\text{--}205^\circ$. *Oxalat*, Prismen aus Aceton, F. 147° (korr., Zers.), gibt mit dem von VIII F.-Depression. — *Methylisoegenolmethoxybromid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Br}$, aus dem Dibromid u. CH_3ONa in Methanol. Hellbrauner Sirup. Liefert mit Methylamin in A. β -*Methylamino- β -methoxy- α -[3,4-dimethoxyphenyl]-propan*, $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N} + \text{HCl}$, Prismen aus Aceton, F. 167° (korr.); die trübe Schmelze klärt sich bei 190° . Daraus bei Einw. von konz. HCl β -*Methylamino- α -oxy- α -[3,4-dimethoxyphenyl]-propan*, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ (IX), das auch aus den Methyläthern der Basen A u. B (s. o.) durch Behandlung mit PCl_5 in Chlf. u. Verseifen des Rk.-Prod. mit alkoh. KOH entsteht. Nadeln aus Aceton, F. $130\text{--}131^\circ$ (korr.). *Oxalat*, $2\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, Prismen aus A., F. $217\text{--}218^\circ$ (korr., Zers.). — *p-Acetoxypropenylbenzoldibromid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Br}_2$. Man erhitzt Äthyl-p-oxyphenylcarbinol (vgl. BÉHAL u. TUFFENEAU, Bl. [4] 3 [1908]. 303) mit Acetanhydrid + Acetylchlorid auf 130° u. behandelt das Rk.-Prod. mit Br. Nadeln aus Bzn., F. $125\text{--}129^\circ$ (korr.). Liefert mit Ag-Acetat in Eg. das nicht krystallisierende β -*Brom- α -acetoxy- α -p-acetoxyphenylpropan*, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Br}$, das sich mit Methylamin in A. zu α, β -*Bismethylamino- α -p-oxyphenylpropan* (VI) umsetzt. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, Nadeln aus verd. A., F. $211\text{--}213^\circ$. Gibt das W. im Vakuum bei 110° ab u. nimmt es an der Luft wieder auf. — Käufliches *Methylaminhydrochlorid* enthält gewöhnlich NH_4Cl ; die Darst.-Methoden der Literatur (vgl. z. B. Organic Syntheses, Bd. III, S. 67) liefern unreine

Prodd. NH_4Cl läßt sich auf Grund der Tatsache abtrennen, daß ein Gemisch von NH_3 u. $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ bei teilweiser Neutralisation mit HCl vorwiegend Methylaminhydrochlorid bildet. Von dem zu reinigenden Präparat wird $\frac{1}{10}$ mit KOH zers., das entstehende Gas wird in W. absorbiert u. das so erhaltene Destillat zu der Lsg. der übrigen $\frac{9}{10}$ hinzugefügt; aus dem Gemisch werden die gasförmigen Basen durch Kochen ausgetrieben. Das Verf. wird mit $\frac{1}{10}$ der übrigbleibenden Lsg. wiederholt; man erhält aus einem Salz mit 5% ein Prod. mit $<0,5\%$ NH_4Cl , die sich dann durch Krystallisation aus W. völlig entfernen lassen. (Journ. chem. Soc., London 1931. 1468—78. Juni. London E. C. 1, Wellcome Chem. Research Labor.) OSTERTAG.

Teikichi Hiraidzumi, *Untersuchungen über die Zersetzungsprodukte des Safrols*. I. Aus dem Gemisch von Methoxyisoeugenol u. Methoxyisochavibetol, wie es durch Einw. von CH_3OH u. KOH auf Safröl bei hoher Temp. unter Druck entsteht, ist bisher nur das Benzoat des Methoxyisoeugenols, F. 95° , erhalten worden. Vf. hat aus der Fraktion $140\text{--}141^\circ$ (6 mm) mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$ u. NH_3Na ein Benzoat von F. 55° erhalten u. durch Synthese bewiesen, daß es das des Methoxyisochavibetols (nebenst.) ist. —



Die Synthese geht von 4-Propenylbrenzcatechin, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$, aus, welches BÉHAL u. TIFFENEAU (Bull. Soc. chim. France [4] 3 [1908]. 302) synthetisiert haben; aber die Ausbeute ist sehr gering. Behandelt man das Zers.-Prod. des Safrols mit Acetanhydrid u. Na-Acetat unter Druck, so erhält man glatt 4-Propenylbrenzcatechindiacetat, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$, F. 96° , aus dem die Acetylene mit NH_3 -Gas in Ä. als Acetamid entfernt werden. Das so

erhaltene Prod. bildet Prismen aus Bzl.-PAe., F. $105,5^\circ$, Kp., 152° (abweichend von den Angaben obiger Autoren; cis-trans-Isomerie?). Farbkk. wie beim Brenzcatechin. 1 g löst sich bei 20° in com: 150 W. ; 135 Xylol; 100 Toluol; 30 Bzl.; 20 Chlf.; $1,5\text{ Ä.}$; 1 Ä.; 0,66 Aceton; in 15 ccm W. von 70° . Pb-Salz, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{Pb}$. Diäthyläther, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$, F. $54,5^\circ$. Dibenzoat, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_4$, F. 100° . — 4-Propenylbrenzcatechin-2-acetat, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$, 4-Propenylbrenzcatechin in 1 Mol. n. KOH gel., äth. Lsg. von 1 Mol. Acetanhydrid zugegeben, Ä.-Lsg. mit KHSO_4 -Lsg. gewaschen u. verdampft. Platten, F. $90\text{--}91^\circ$. Konst.-Beweis durch Ozonisieren in Eg. u. Zers. des Ozonids unter Zusatz von Zn -Staub. Es wurde 3-Acetylprotocatechualdehyd, F. 112° , erhalten, ident. mit einem nach PACSU u. v. VARGHA (C. 1927. I. 422) dargestellten Präparat. — Methoxyisochavibetolacetat, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Voriges mit Na in Ä. in das Na-Salz übergeführt, dieses mit Chlormethyläther umgesetzt. Nadeln aus Ä., F. $64\text{--}65^\circ$ (vgl. nächst. Ref.). — Methoxyisochavibetolbenzoat, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Voriges mit alkoh. KOH verseift, dann benzoyliert. Nadeln, F. 55° , ident. mit dem Benzoat aus dem Zers.-Prod. des Safrols. — Die beiden isomeren Benzoste wurden verseift. Aus dem Benzoat 95° : Methoxyisoeugenol, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$, Kp. $104,4^\circ$; D_4^{20} 1,1136; n_D^{20} = 1,5605; M_D = 56,26, farb. u. geruchlos, beißend schmeckend, beständig. Aus dem Benzoat 55° : Methoxyisochavibetol, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$, Kp. $104,4^\circ$; D_4^{20} 1,1132; n_D^{20} = 1,5610; M_D = 56,26 (ber. $53,74$), gelblich, schwach nach Fleisch riechend, süß wie Zimt schmeckend, zersetzlich. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 34. 208B—12B. Juni 1931. Kamata [Tokyo-Fu], TAKASAGO Perfum. Co.) LINDENBAUM.

Tsutomu Kuwata, *Abscheidung von Methoxyisochavibetol und Methoxyisoeugenol aus dem Gemisch*. Zur Trennung dieses aus Safröl dargestellten Gemisches (vgl. vorst. Ref.) sind verschiedene Verff. vorgeschlagen worden (vgl. E. P. 285551, C. 1929. I. 3037; F. P. 666593, C. 1930. I. 586). Vf. benutzt die Acetylderiv. Das des Methoxyisochavibetols krystallisiert leicht aus, dagegen das des Methoxyisoeugenols auch im Kältegemisch in 30 Stdn. nicht. — Darst. des Gemisches aus 100 Teilen Safröl, 45 Teilen NaOH u. 150 Teilen CH_3OH bei 150° (6 Stdn.). Kp. $156\text{--}163^\circ$; D_4^{15} 1,115; n_D^{15} = 1,5603. — Acetylierung durch Lösen in 20%ig. NaOH , Behandeln mit Acetanhydrid (einige Min.) u. Waschen des Prod. mit verd. Lauge. Kp. $173\text{--}178^\circ$; D_4^{15} 1,115; n_D^{15} = 1,5333. Man läßt das Estergemisch über Nacht in Kältegemisch stehen u. filtriert die Krystalle (ca. 20%) ab. Aus diesen durch alkal. Verseifung reines Methoxyisochavibetol, Kp. $143\text{--}144^\circ$; D_4^{20} 1,1120; n_D^{20} = 1,5600; Acetylderiv., $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$, F. $64\text{--}65^\circ$. Aus dem fl. Rest annähernd reines Methoxyisoeugenol, Kp. 139 bis 143° ; D_4^{20} 1,112; n_D^{20} = 1,5570; Benzoylderiv., F. $95\text{--}96^\circ$. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 34. 212B—14B. Juni 1931. Tokyo, Univ.) LINDENBAUM.

Everett S. Wallis und **S. C. Nagel**, *Intramolekulare Umlagerungen, bei denen optisch-aktive Radikale eine Rolle spielen*. II. Mitt. *Der Hofmannsche Abbau von optisch-aktiven Säureamiden*. (I. vgl. C. 1926. I. 2575.) Von JONES u. WALLIS (C. 1926. I. 2575) war im Fall des (+)-Benzylmethylacetazids festgestellt worden, daß bei der

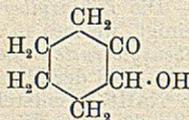
Umlagerung zum entsprechenden Isocyanat das intermediär gebildete Radikal seine Aktivität beibehält, was entweder mit Hilfe der Partialvalenztheorie oder durch die Annahme gedeutet werden kann, daß das Radikal als Carboniumion wandert. Vff. halten letzteres für wahrscheinlicher, insbesondere im Hinblick auf die bekannten Untersh. von MCKENZIE über die Semipinakolinumlagerung u. Semipinakolindesaminierung opt. akt. Verbb., bei denen jedoch gewöhnlich teilweise Racemisation eintritt. Vff. stellen fest, daß beim HOFMANNschen Abbau des (+)-Benzylmethylacetamids ein opt.-akt. Aminchlorhydrat ($[\alpha]_D^{20} = +16,8^\circ$) entsteht, dessen Drehsinn also dem des Ausgangsmaterials entspricht, dessen Drehwert gleich dem des Präparats, ist, das aus dem korrespondierenden Azid erhalten worden war. Danach ist also partielle Racemisation kaum anzunehmen — da sie sonst in beiden Fällen gleich sein müßte —; es ist nur Erhaltung der Konfiguration oder WALDENsche Umkehrung möglich. — (+)-Benzylmethyllessigsäure wurde nach dem Verf. von PICKARD u. YATES (Trans. Chem. Soc. 95 [1909], 1019) in das Chlorid, Kp.₁₅ 120°, Drehung im 5 cm-Rohr 12,60°, dieses mit NH₃-Gas in Ä. in das Amid, C₁₀H₁₃ON, aus A. lange Nadeln, F. 104,5° ($[\alpha]_D^{20} = +38,94^\circ$ (in Ä.)) verwandelt. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2787—91. Juli 1931. New Jersey, Trick Chemical Lab. Princeton Univ.) BERGMANN.

P. Cordier, Untersuchung einiger ungesättigter Säuren der Bernsteinsäuregruppe. Kurze Ref. nach Cr. vgl. C. 1928. I. 2609. 1930. I. 209. II. 566. 1931. I. 2615. Nachzutragen ist: Benzylidenbernsteinsäure oder Phenylitaconsäure. Darst. nach bekannten Verf. mit Modifikationen. 1. Aus Bernsteinsäuremethylester, Benzaldehyd u. Na in Ä. (3 Stdn. kochen). Ausbeute nur 10—12%. Daneben entstehen 20—25% Dibenzylidenbernsteinsäure. Trennung mit sd. W. 2. Aus Phenylparaconsäureäthylester (Kp.₂₀ 250—252°) u. Na in sd. Ä. (24 Stdn.). Dieses Verf. ist besser. F. 192°. Liefert mit Acetanhydrid auf W.-Bad (15 Min.) oder auch bei 3-std. Kochen nur das bekannte Anhydrid. Letzteres gilt auch für Dibenzylidenbernsteinsäure. — Die Dibenzylbernsteinsäure von F. 203° wird vorteilhaft mittels des Ca-Salzes gereinigt, welches in k. W. l. ist, aber beim Kochen sofort ausfällt. Das Anhydrid der rac. Dibenzylbernsteinsäure wird auch durch 24-std. Kochen mit Acetanhydrid nicht verändert. — Bei der Darst. der Phenäthylmaleinsäure u. -fumarsäure unter Verwendung von NaHSO₃ entsteht nur sehr wenig der Fumarsäure (ca. $\frac{1}{10}$ der Maleinsäure). Auch bei verlängerter Einw. des NaHSO₃ steigt die Ausbeute an ihr nicht, u. gleichzeitig geht die Menge der Maleinsäure erheblich zurück, bei 24 Stdn. bis auf 0, wahrscheinlich infolge Bldg. eines Additionsprod. (Sulfonats), welches durch Säuren nicht zers. wird. — Diphenylmaleinsäureanhydrid, dargestellt nach REIMER, wird auch durch längeres Erhitzen mit Acetanhydrid nicht verändert. — Anisylidenphenäthylbernsteinsäure, C₂₀H₂₀O₅, Kristalle aus Bzl., F. 170°, unl. in W. Na- u. K-Salz ll., Ca- u. Ba-Salz swl. in W. Das in W. wl. NH₄-Salz wird durch NH₄Cl vollständig gefällt (Blättchen) u. dient vorteilhaft zur Reinigung der Säure. Diese wird durch Na-Amalgam zur Anisylphenäthylbernsteinsäure, F. 98°, hydriert. — Anisylphenäthylxybernsteinsäureanhydrid, C₂₀H₂₀O₅, bildet Nadeln aus A. u. ist sauer gegen Phenolphthalein. Seine Bldg. aus Anisylidenphenäthylbernsteinsäure erklärt Vf. so: Bldg. des n. Anhydrids dieser Säure, Addition der gebildeten CH₃·CO₂H an die Doppelbindung, Verseifung des Essigsäureesters. Diese Erklärung konnte durch Verss. gestützt werden. Dieses Anhydrid wird — im Gegensatz zum Anhydrid der vorigen Säure — durch Na-Amalgam zur Anisylphenäthylbernsteinsäure hydriert. Der Methyläther des Anhydrids, C₂₁H₂₂O₅, Nadeln aus A., wird durch sd. alkoh. KOH teilweise zum Oxyanhydrid verseift; daneben bildet sich Anisylidenphenäthylbernsteinsäure, welche man auch durch Kochen des Oxyanhydrids mit alkoh. KOH, zusammen mit einer isomeren ungesätt. Säure, erhalten kann. — Benzylbernsteinsäure wurde nach FITTIG u. RÖDERS (LIEBIGS Ann. 256 [1890]. 91) mit gewissen Verbesserungen dargestellt. Methylester, Kp.₂₀ 190°; D.₄²⁰ 1,1215; n_D²⁰ = 1,501; M_D = 61,99 (ber. 61,70). — Benzylidenbenzylbernsteinsäure, C₁₈H₁₆O₄, aus Bzl., F. 162°. Wird durch Na-Amalgam zur Dibenzylbernsteinsäure von F. 203° hydriert. Das neutrale K-Salz liefert in CH₃OH mit CH₃J (Rohr, 110°) den Dimethylester, Kristalle aus A., F. 82°. — Dibenzylxybernsteinsäureanhydrid, C₁₈H₁₆O₄, kristallisiert schwer. Man löst das Öl in A., neutralisiert mit alkoh. KOH (Phthalein), säuert mit HCl an u. verdampft langsam. Nadeln aus A., F. 65° (nicht 55°), K.₂₀ 270°. Methyläther, C₁₉H₁₈O₄, Plättchen aus A., F. 59—60°. Dieser u. auch das Oxyanhydrid selbst werden durch 3-std. Kochen mit überschüssigem alkoh. KOH in eine mit der Benzylidenbenzylbernsteinsäure isomere Säure von F. gegen 80° (aus Bzl.), sehr wahrscheinlich Dibenzylmaleinsäure, übergeführt, welche mit Acetanhydrid sehr leicht ein Anhydrid, Kristalle,

F. 92°, liefert. Letzteres geht bei 3-std. Kochen mit Acetanhydrid in obiges Oxyanhydrid (F. 65°) über. Dibenzylmaleinsäure wird durch Na-Amalgam zu Dibenzylbernsteinsäure (F. 203°) hydriert. — *Anisylidenbenzylbernsteinsäure*, $C_{19}H_{18}O_5$. Aus Benzylbernsteinsäuremethylester u. Anisaldehyd mittels Na in Ä. bei Raumtemp. Rohprod. in wss. NH_4OH lösen, mit NH_4Cl fällen, NH_4 -Salz mit verd. NaOH zers., mit HCl fällen. Krystalle aus Bzl., F. 154°. Wird durch Na-Amalgam zu *Anisylbenzylbernsteinsäure*, F. 160—161°, hydriert. — *Anhydrid*, $C_{19}H_{16}O_4$. Mit Acetanhydrid (15 Min.). Nadeln, F. 124°. Wird durch sd. Alkalien zur Säure hydratisiert. — *Anisylbenzyloxybernsteinsäureanhydrid*, $C_{19}H_{18}O_5$. Wie vorst., aber 3 Stdn. kochen. Dicke, stark lichtbrechende Fl., nicht krystallisiert erhalten. — *Methyläther*, $C_{20}H_{20}O_5$. Voriges in CH_3OH mit KOH neutralisieren (Phthalein), mit CH_3J im Rohr $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf 100—105° erhitzen. Aus A. krystallin, F. 57°. (Ann. Chim. [10] 15. 228—308. März 1931. Paris, Fac. de Pharm.)

LINDENBAUM.

E. Urion, *Über Cyclohexandion-(1,2) oder Dihydrobrenzcatechin*. (Vgl. C. 1930. II. 2118 u. früher.) Die l. c. unter den Zers.-Prodd. des Divinylglykols mit Cu angeführte Verb. $C_6H_8O_2$ (Ausbeute bis 20% bei ca. 280°) ist *Cyclohexandion-(1,2)* (I), aus Ä. + PAe. weiß, F. 104,5°, sehr süß mit bitterem Nachgeschmack, ll. in W., A., Ä., Chlf., swl. in PAe. Aus W. derbe Tafeln mit $2H_2O$, F. 78—79°, welche schon an der Luft das Krystallwasser verlieren. Sublimiert unter 10 mm bei 97°, reduziert k. ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. u. w. FEHLINGSche Lsg. *Dioxim*, aus W., F. 148—149°. *Bisphenylhydrazon*, gelbe Nadelchen aus A., F. 143°. *Disemicarbazon*, F. gegen 280°, meist unl. Mit o-Phenylendiamin in sd. W. ein *Chinoxalin*, F. 73—73,5°. — I verhält sich andererseits wie ein Enol, so daß in Lsg. ein Gleichgewicht von I mit *Dihydrobrenzcatechin* anzunehmen ist. Mit $FeCl_3$ in W. rotviolette Färbung. Acidität schwach, lackmusneutral. Jedoch mit Na in Ä. unter H-Entw. Bldg. des *Enolats* $C_6H_6O_2Na_2$, $2C_6H_5O_2$. Mit Br in Chlf.



Bldg. eines beständigen *Dibromids*, $C_6H_8O_2Br_2$, F. 153—154°, saurer als I selbst, l. in KOH, daraus erst nach Ansäuern mit Ä. extrahierbar; wird durch Zn-Staub in A. wieder zu I reduziert. Mit C_6H_5NCO bildet sich unter allen Bedingungen nur ein *Monophenylcarbammat*, F. 135°. — Die von DUPONT u. LUSSAUD (C. 1930. II. 508) aus den Dest.-Prodd. des Holzes isolierte Verb. $C_6H_8O_2$ ist ident. mit I. — Die Bldg. von I aus Divinylglykol ist wie folgt zu erklären: Letzteres isomerisiert sich zum Adipinaldehyd (l. c.), welcher sich zu nebenst. Verb. cyclisiert; diese wird durch das Cu dehydriert. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1662—64. 2/6. 1931.)

LINDENBAUM.

A. Blumann und **L. Schulz**, *Über Cedrenen*, $C_{15}H_{22}$, und seine Umwandlung in *Cedren*. (Vgl. C. 1929. II. 989.) Der l. c. erwähnte KW-stoff $C_{15}H_{22}$ wird *Cedrenen* (II) u. der sek. Alkohol $C_{15}H_{24}O$, aus dem er erhalten worden ist, *Cedrenol*, von F. 103 bis 104° (I) genannt, zum Unterschied von dem bekannten fl. *Cedrenol*. II dreht nicht, wie l. c. angegeben, links, sondern stark rechts. Seine Bldg. aus I erfolgt so leicht, daß sich erhebliche Mengen schon bei der Red. des Cedrenons (wie das SEMMLERSche Cedron besser genannt wird) nach dem Verf. von PONDORF (C. 1926. I. 1983), d. h. durch Dest. mit Isopropylalkohol u. Al-Isopropylat, bilden. II entspricht vollkommen dem Verbenen. Wie dieses entsteht es unter Umkehrung der Drehung, enthält 2 konjugierte Doppelbindungen, bildet ein *Dibromid* u. wird durch Na u. A. reduziert. Hierbei entsteht *Cedren* (III), was nur durch Verschiebung der Doppelbindung zu erklären ist. Da dieses III nach der Drehung nicht rein zu sein schien, stellten Vff. ein Präparat aus Cedrenonsemicarbazon (F. 240,5°) nach WOLFF-KISHNER dar; hierbei ging jedoch die Drehung zurück. Reinstes III erhält man durch Dehydratisierung von Cedrol nach SEMMLER u. SPORNITZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45 [1912]. 1555). Auch dieses III wird, gleich dem natürlichen, durch CrO_3 in Eg. zu Cedrenon u. durch O zu I oxydiert. — II polymerisiert sich unter der Wrkg. von Acetanhydrid oder bei der Dest. unter at-Druck zu einer amorphen M., welche beim Erhitzen im Vakuum II zurückliefert, u. zwar mit etwas höherer Drehung als vorher, so daß die Polymerisierung als Reinigungsverf. anzusehen ist.

Versuche. *Cedrenen* (II). I (aus natürlichem III) mit Acetanhydrid u. Na-Acetat 2 Stdn. auf 130° erhitzt, mit W. verd. Öl u. festes Prod. Ersteres lieferte durch mehrfaches Fraktionieren, schließlich über Na, ein II von D_{20}^{15} 0,9430; $\alpha_D = +141^\circ$. Aus dem festen Prod. durch Erhitzen auf 210° unter 20 mm ein Öl u. aus diesem wie vorst. ein II von D_{20}^{15} 0,944; $\alpha_D = +148^\circ 20'$. — *Dibromid*, $C_{15}H_{22}Br_2$. In Chlf. bei -10° . Derbe Prismen aus PAe., F. 93—95° (Zers.), $[\alpha]_D^{15} = -375,4^\circ$ in Bzl., in A.

viel geringer, vielleicht infolge Austauschs des Br. — *l*-**Cedren** (III). 1. Aus Cedrol durch $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen mit gleicher Menge 100%ig. $H \cdot CO_2H$. D_{15}^{20} 0,9345; $\alpha_D = -85^\circ$. 2. Aus II in A. mit Na. D_{15}^{20} 0,9362; $\alpha_D = -60^\circ 30'$; $n_D^{20} = 1,49 809$. 3. Aus Cedrenonsemicarbazon mit C_2H_5ONa -Lsg. bei 180° ($8\frac{1}{2}$ Stden.). D_{15}^{20} 0,9286; $\alpha_D = -62^\circ 40'$; $n_D^{20} = 1,49 478$. — Ein aus reinstem III von $\alpha_D = -85^\circ$ über I wie früher dargestelltes II zeigte D_{15}^{20} 0,9457; $\alpha_D^{15} = +163^\circ 20'$; $[\alpha]_D^{15} = +172,71^\circ$; $n_D^{19} = 1,52 147$; Kp_{764} 262—262,5⁰, wobei plötzlich Polymerisierung eintrat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1540—45. 8/7. 1931. Hamburg-Billbrook, Vanillinfabr. G. m. b. H.) LINDENBAUM.

Picon, *Über Silbercamphocarboxat*. *Chemische Organosole des Silbers*. (Vgl. C. 1930. II. 1221. 1931. I. 2752.) Man erhält *Ag-Camphocarboxat*, $C_{11}H_{15}O_3Ag$, leicht aus Na-Camphocarboxat u. $AgNO_3$ in wss. Lsg. in weißen, nach Trocknen im Vakuum gelblichen Prismen, meist swl. außer in Bzl., Chlf. u. CS_2 , mit denen es konz., aber unbeständige Lsgg. bildet. Aus der Bzl.-Lsg. fällt in einigen Stdn. die aus undeutlichen Prismen bestehende beständige Form aus, unl. in Bzl. u. CS_2 . Enthält auch nach Trocknen im Hochvakuum über P_2O_5 u. akt. Kohle noch 5,5% Bzl. u. löst sich nur in Chlf. (54,35 g pro l). Aus dieser Lsg. hinterbleibt ein Salz, welches 4% Chlf. festhält, sonst aber der primären unbeständigen Form gleicht, indem es vorübergehend in Bzl. l. ist (125 g pro l). Die Lsg. dieses Salzes färbt sich langsam intensiv infolge Bldg. eines Kolloids. Auf Zusatz von verd. NH_4OH , HNO_3 oder H_2SO_4 fällt schwarzes Ag aus, wogegen das neutrale Salz eine Ag-Lsg. gibt. Diese Umwandlung des Salzes kann durch einen H-Strom beschleunigt werden; jedoch übersteigt die Menge an Ag-Kolloid nicht 43% des Gesamt-Ag. Ist aber der H unrein, besonders S-haltig, oder benutzt man ein durch Verdampfen der CS_2 -Lsg. gewonnenes Salz, welches ca. 5% CS_2 zurückhält, so werden 90% des Ag in den kolloidalen Zustand überführt (vgl. dazu ERLACH u. PAULI, C. 1924. II. 1164). Die kolloidale Substanz scheint demnach nicht Ag, sondern eine Ag-reiche, immer etwas O oder S enthaltende Verb. zu sein. — Vf. hat nur das S-freie, also noch fast 60% Neutralsalz enthaltende Prod. untersucht. Es bildet meist rotbraune Blättchen u. gibt mit allen organ. Solvenzien Organosole in äußerst konz. sirupösen Lsgg., welche sich nicht dialysieren u. ultrafiltrieren lassen. Akt. Kohle adsorbiert den kolloidalen Teil völlig u. auch etwas Neutralsalz. Form- oder Benzaldehyd, Röntgenstrahlen u. Kochen der Lsgg. sind wirkungslos. H_2O_2 wird durch das Kolloid (in Bzl.) nicht schnell zers., entfärbt aber die Lsg. allmählich infolge Oxydation des Kolloids. — $AgNO_3$ in CH_3OH wird durch H ohne Kolloidlg. zu Ag reduziert, während Ag-Kakodylat eine Lsg. mit über 95% kolloidalem Ag liefert. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1660—62. 22/6. 1931.) LINDENBAUM.

Hans Lieb und **Miloš Mladenović**, *Über die Elemisäure aus Manilaelemiharz*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1924. II. 2649.) Vf. wiederholten die von BAUER (C. 1928. I. 1407) ausgeführte Hydrierung der α -Elemisäure (α -Elemolsäure) u. erhielten bei der Analyse der Dihydrosäure Werte, die mehr für $C_{30}H_{50}O_3$ als für die frühere Formel $C_{27}H_{44}O_3$ stimmen; die Formel $C_{27}H_{42}O_3$ für die α -Elemisäure war demnach durch $C_{30}H_{48}O_3$ zu ersetzen. Dieser Schluß wurde weiter durch die Analyse der Acetylverb. u. der Brom- u. Bromwasserstoffadditionsprodd. gestützt. Der Widerspruch zwischen diesen Befunden u. den zahlreichen Analysen der Elemolsäure ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß der bisher als einheitlich angesehenen Verb. eine Substanz mit niedrigerem C-Gehalt anhaftet, die erst durch die Darst. von Derivaten entfernt werden kann. — *Dihydroelemolsäure*, $C_{30}H_{50}O_3$ (früher $C_{27}H_{44}O_3$), aus Elemolsäure u. H_2 mit Pd-Kohle in Eg. Nadeln aus Methanol, F. 238⁰ (unkorr.). $[\alpha]_D^{19} = -12,36^\circ$ in Chlf., $[\alpha]_D^{20} = -17,17^\circ$ in Aceton, $-7,95^\circ$ in Eg., $+9,76^\circ$ in Pyridin. — *Elemolsäureozonid*, $C_{30}H_{48}O_9$, aus Elemolsäure u. Ozon in Chlf. Aus Chlf. oder Aceton durch \bar{A} . gefällt; zers. sich bei 199° . $[\alpha]_D^{19} = -30,17^\circ$ in A. Bei Vers. über Ozonspaltung in Eg. konnte auch bei Behandlung des Spaltprod. mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, $KMnO_4$ oder H_2O_2 nichts Krystallisiertes erhalten werden. — *Acetylverb. der Elemolsäure*, $C_{32}H_{50}O_4$, aus Elemolsäure u. Acetanhydrid in Pyridin. Nadeln aus Aceton, F. 225⁰ (unkorr.). $[\alpha]_D^{20} = -47,60^\circ$ in A., $-40,06^\circ$ in Chlf. — *Bromhydroelemolsäure*, $C_{30}H_{49}O_3Br$, aus Elemolsäure u. HBr-Gas in \bar{A} . unter Eiskühlung. Krystalle aus Aceton, F. 224⁰. Opt.-inakt. — *Elemolsäuredibromid*, $C_{30}H_{48}O_3Br_2$, aus Elemolsäure u. Br in \bar{A} . bei -5° . Nadeln aus Chlf. + PaE. oder Bzl. + PaE. F. 207⁰. $[\alpha]_D^{20} = -15,56^\circ$ in Bzl., $-17,14^\circ$ in Chlf. Liefert beim Kochen mit methylalkoh. KOH eine Verb. $C_{30}H_{47}O_3Br$ (Krystalle aus Aceton, F. 285⁰ [unkorr.], opt.-inakt.) (Monatsh. Chem. 58. 59—68. Mai 1931. Graz u. Zagreb, Univv.) OSTERTAG.

Miloš Mladenović und **Hans Lieb**, *Eine neue Harzsäure aus Manilaelemiharz*.

I. Mitt. Bei der Aufarbeitung großer Mengen Manilaelemiharz „weich“ zur Gewinnung von α -Elemisäure wurde beobachtet, daß die letzten aus A. krystallisierenden Anteile ein um 8—9° höher schm. Prod. beigemischt enthalten. Aus diesem Prod. wurde durch weitere fraktionierte Krystallisation aus A. die neue γ -Elemisäure, $C_{30}H_{50}O_3$, erhalten, die später auch aus niedrigerschw. Anteilen der rohen Elemisäure isoliert werden konnte. Nadeln, F. 281° (unkorr.). $[\alpha]_D^{20} = +68,76^\circ$ in Methanol. In organ. Lösungsmitteln außer Methanol schwerer l. als α -Elemisäure. Enthält 1 OH u. 1 CO_2H . Eine Lsg. in Acetanhydrid gibt beim Unterschichten mit H_2SO_4 einen roten Ring; darüber bildet sich nacheinander ein violetter, ein blauer u. ein grüner Ring, zuletzt wird die Fl. grün. $KC_{30}H_{49}O_3 + 2H_2O$, Nadeln. Acetylverb., $C_{32}H_{52}O_4$, aus der Säure u. Acetanhydrid + Pyridin. Nadeln aus Aceton, F. 180° (unkorr.). $[\alpha]_D^{20} = +58,03^\circ$ in Aceton, +59,17° in A. (Monatsh. Chem. 58. 69—72. Mai 1931. Graz u. Zagreb, Univv.) OSTERTAG.

Adolf Sonn und Hellmuth Fischer, Über das vermeintliche Chalkon aus Phloracetophenon und Piperonal von R. L. Shriner und E. C. Kleiderer. Genannte Forscher (C. 1929. I. 3097) wollen aus Phloracetophenon u. Piperonal in h. alkoh.-wss. KOH das zu erwartende Chalkon erhalten haben, was überraschend erscheint, da es bisher nicht gelungen ist, Phloracetophenon mit Aldehyden in alkal. Lsg. bei Raumtemp. zu kondensieren (vgl. C. 1926. I. 65 u. früher). Vff. haben daher die Kondensation genau nach Angabe obiger Autoren u. außerdem einen 2. Vers. mit Phloroglucin statt Phloracetophenon ausgeführt, da bekanntlich das Acetyl des Phloracetophenons durch h. Alkali leicht abgespalten wird. In beiden Fällen wurden braune, aus 75%ig. CH_3OH unlösbare Ndd. erhalten, deren Acetylierungsprod. größtenteils in h. A. unl. waren. Aus der Lsg. wurden Prodd. von F. 213—223° (1. Vers.) u. 188—203° (2. Vers.) erhalten. Die SHRINER-KLEIDERERSCH. Verb. kann also nicht das fragliche Chalkon gewesen sein, dessen wahres Acetylderiv. SHINODA u. Mitarbeiter (C. 1930. II. 2645) beschrieben haben. Wahrscheinlich ist das SHRINER-KLEIDERERSCH. Prod. erst beim Ansäuern entstanden, denn Vff. erhielten aus Phloroglucin u. Piperonal in h. alkoh.-wss. HCl ein Prod. von gleichen Eigg. wie bei den obigen Verss. Dasselbe hat sich vermutlich so gebildet: $C_8H_6O_3 + 2C_6H_4O_3 - H_2O = C_{20}H_{16}O_8$; $2C_{20}H_{16}O_8 - H_2O = C_{40}H_{30}O_{15}$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1909—10. 8/7. 1931. Königsberg, Univ.) LINDENBAUM.

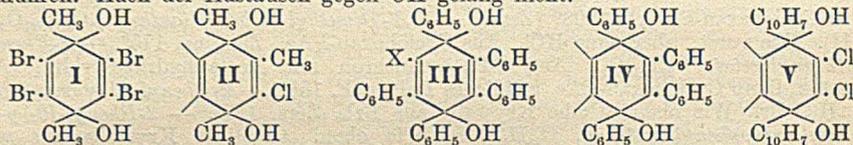
Ch. Courtot und Chaix, Untersuchung in der Reihe des Diphenylsulfids. (Vgl. C. 1928. II. 649 u. früher.) KRUBER (C. 1920. IV. 611) hat aus Diphenylsulfon durch Alkalischmelze 2-Oxydiphenyl erhalten. Vff. haben gefunden, daß man bei großer Vorsicht das Zwischenglied, Diphenyl-2-sulfonsäure, fassen kann. Die Rk. ist auf Deriv. des Diphenylsulfons übertragbar, u. das SO_3H läßt sich nach bekanntem Verf. eliminieren. — In Ni-Tiegel mit elektr. geheiztem Bad 60 g NaOH u. 12 g W. auf 180—200° erhitzen, 30 g Diphenylsulfon eintragen, Temp. allmählich bis auf 250° steigern, nach 1—2 Min. Schmelze auf Porzellanplatte gießen, mit wenig h. W. aufnehmen u. filtrieren. Beim Erkalten fällt Na-Diphenyl-2-sulfonat aus, Blättchen aus W., wl. in verd. NaOH u. NaCl-Lsg. Sulfochlorid, Krystalle aus PAe., F. 103°. Daraus mit 22%ig. NH_4OH im Rohr bei 120° das Sulfamid, aus Toluol, F. 120,5°. — Ebenso wird das durch Bromierung von Diphenylsulfid u. folgende Oxydation entstehende Dibromdiphenylsulfon mit NaOH verschmolzen, u. zwar einige Min. bei 205—213°, nicht über 215°. Mit wenig W. in Kältegemisch aufnehmen, mit HCl ansäuern, Nd. absaugen, mit sd. W. aufnehmen, Filtrat mit NaCl versetzen, Krystalle aus A. umkrystallisieren. Na-Dibromdiphenyl-2-sulfonat krystallisiert mit A., welcher bei 110° entfernt wird. Sulfochlorid, Krystalle aus Lg., F. 93,5—94,5°. Sulfamid, aus Bzl.-PAe. (4:1), F. 151—152°. — Dibromdiphenyl. Voriges Sulfonat mit konz. HBr im Rohr 24 Stdn. auf 200—210° erhitzen, alkalisieren, mit Bzl. ausziehen, Bzl.-Lsg. einengen. Krystalle aus A., F. 52,5—53°. — Entsprechend den früher (l. c.) für die Deriv. des Diphenylsulfids angenommenen Formeln hätte 4,4'-Dibromdiphenyl (F. 164°) entstehen müssen. Jene Formeln sind also unrichtig. Obiges Dibromdiphenyl lieferte mit NH_4OH unter Druck das WITTSCH. 3,3'-Diaminodiphenyl, dessen Konst. feststeht. Folglich stehen die Br-Atome nicht in p zur Diphenylbindung, sondern in o oder p zum S. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1667—69. 22/6. 1931.) LB.

Robert Lantz und Georges Mingasson, Untersuchungen über die Disulfiterbindungen der Naphthalinreihe. Anormale Wirkung des Natriumdisulfits auf gewisse Derivate der β -Oxymaphthoesäure. 1-Nitroso-2-naphthol wird bekanntlich durch $NaHSO_3$ über eine intermediäre Disulfiterb. in 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure übergeführt. Als Vff. nun $NaHSO_3$ auf 1-Nitroso-2-naphthol-3-carbonsäure wirken ließen, erhielten sie

nicht die erwartete 1-Amino-2-naphthol-3-carbonsäure-4-sulfonsäure, sondern 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure. Die genauere Prüfung zeigte, daß das CO_2H schon bei der Bldg. der intermediären Disulfidverb. eliminiert wird. — Angesichts der Ähnlichkeit der Nitroso- mit den Azoverbb., besonders bzgl. ihrer Disulfidverb. (vgl. WOROSHTZOW u. BOGDANOW, C. 1929. I. 1822), haben Vff. NaHSO_3 auf 1-[Benzolazo]-2-naphthol-3-carbonsäure wirken lassen u. eine kristallisierte Disulfidverb. erhalten, welche mit verd. NaOH nicht die Ausgangsverb., sondern 1-[Benzolazo]-2-naphthol zurücklieferte. Das CO_2H war also wieder eliminiert worden. — Diese Resultate entsprechen der Bldg. von 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure aus 1-Nitroso-3-chlor-2-naphthol (SCHMIDT, Journ. prakt. Chem. [2] 44 [1891]. 521). Dagegen liefert 1-Nitroso-2-naphthol-3-carbonsäureanilid (Nitrosonaphthol AS) eine Disulfidverb., welche die 3-ständige Gruppe noch enthält, da sie durch Säuren oder Alkalien in die Ausgangsverb. u. H_2SO_3 zerlegt wird. Sie ist verschieden von der von BATTEGAY u. Mitarbeitern (C. 1924. II. 243) dargestellten Verb., welche durch NaOH nicht zerlegt wird. — Der Substituent in 3 wird aus β -Naphtholderivv. durch Disulfid auch dann eliminiert, wenn Stellung 1 frei ist, z. B. aus 2-Naphthol-3-carbonsäure (BUCHERER, Journ. prakt. Chem. [2] 71 [1905]. 445) u. 3-Chlor-2-naphthol (MARSCHALK, C. 1929. II. 2561). — Die Verss. zeigen, daß sich β -Naphtholderivv. mit H , NO oder Arylazo in Stellung 1 gegen Disulfid gleich verhalten. Man darf annehmen, daß diese Verb. in der Chinonform reagieren, u. ferner, daß die 3-Stellung bei der Bldg. der Disulfidverb. beteiligt ist. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1664—66. 22/6. 1931.)

LINDENBAUM.

E. Clar und J. Engler, Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf halogenierte Chinone. Bei der Einw. von CH_3MgJ auf Bromanil reagieren nur die CO -Gruppen unter Bldg. von I, in dem die Br-Atome weder durch wss. noch alkoh. KOH ausgetauscht werden. — Dagegen tritt beim 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon außer den CO -Gruppen auch 1 Cl in Rk. unter Bldg. von II. Das noch vorhandene Cl ist gegen wss. KOH unempfindlich, scheint aber mit alkoh. KOH zu reagieren (Gelbfärbung). — $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ wirkt energischer. Chlor- u. Bromanil liefern damit die Verb. III (X = Halogen), Chloranil daneben auch eine Verb., in der nur 2 Cl gegen C_6H_5 ausgetauscht sind. Das Halogen in III reagiert nicht mit wss. KOH , wird aber durch alkoh. KOH gegen OH ausgetauscht. — 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon reagiert mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ recht glatt unter Bldg. von IV. — Mit $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{MgBr}$ liefert Bromanil kein einheitliches Prod., dagegen 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon sehr glatt V. Der Nichtaustausch der Cl-Atome ist wohl auf die größere Raumerfüllung des C_{10}H_7 zurückzuführen. Auch der Austausch gegen OH gelang nicht.



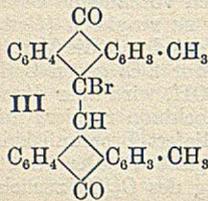
V e r s u c h e .

1,4-Dimethyl-1,4-dioxy-2,3,5,6-tetrabrom-1,4-dihydrobenzol, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_4$ (I). Nach Abdest. des Ä. mit Bzl. kochen, mit Eis u. HCl zers., mit Dampf dest., Rückstand mit Bzl. verrühren (Krystalle). Aus der Bzl.-Lsg. durch Waschen mit Disulfid, Kochen mit Kohle u. Fällen mit Pae. weitere Mengen. Nach Entfernung von Tetrabromhydrochinon durch h. 10% ig. KOH Nadeln aus verd. A., F. 229—230° (Zers.). H_2SO_4 -Lsg. gelb. — 1,2,4-Trimethyl-1,4-dioxy-3-chlor-1,4-dihydronaphthalin, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}$ (II). Heftige Rk. Zunächst wie vorst. Nach Dampfdest. Rückstand in Ä. aufnehmen, mit Disulfid waschen, mit Kohle kochen, trocknen, einengen, mit Pae. verd. Aus Bzn. glimmerartige, silberglänzende Blättchen oder auch Nadeln, F. 115 bis 117°, unl. in wss. Lauge. H_2SO_4 -Lsg. orangegelb. — 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-1,4-dioxy-6-chlor-1,4-dihydrobenzol, $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{Cl}$ (nach III). Arbeitsweise wie vorst. Aus dem Rohprod. mit 10% ig. NaOH Tetrachlorhydrochinon entfernen, Rückstand mit verd. HCl u. W. waschen, mit Ä. auskochen. Ungel. Teil ist III, Nadeln aus Bzl.-A., F. 264—266°. — 1,2,4,5-Tetraphenyl-1,4-dioxy-3,6-dichlor-1,4-dihydrobenzol, $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Cl}_2$. Aus vorst. alkoh. Extrakt mit W. Würfeln aus verd. A., F. 242° (Zers.). — 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-1,4-dioxy-6-brom-1,4-dihydrobenzol, $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{Br}$ (nach III). Rohpod. zerfällt mit Ä. zu Krystallen, welche mit 10% ig. NaOH ausgekocht werden. Prismen aus Bzl.-A., F. 206° (Zers.). — 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-1,4,6-trioxy-1,4-dihydrobenzol, $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{O}_3$. Verb. III mit alkoh. KOH kochen, tief violette Lsg. mit HCl ansäuern, erwärmen, Öl in Ä. aufnehmen, mit Pae. fällen. Aus Ä. mkr. gelbe Würfel, F. 208—210°. Gibt mit alkoh.

KOH keine Violettfärbung mehr. H_2SO_4 -Lsg. orange gelb. — *1,2,3,4-Tetraphenyl-1,4-dioxy-1,4-dihydronaphthalin*, $C_{34}H_{26}O_2$ (IV). Heftige Rk., grüner Nd., der sich nach Zusatz von Bzl. u. Abdest. des Ä. löst. Nach 2-std. Kochen wie oben. Rohprod. zerfällt mit Ä. zu Krystallen, bestehend aus IV u. Dichlornaphthochinon, welches aber nur durch Auskochen mit verd. KOH oder Vakuumsublimation entfernen ist (Molekülverb.?). Glimmerartige Blättchen oder Rhomboeder aus Bzl.-A., F. 241,5°. — *1,4-Di- α -naphthyl-1,4-dioxy-2,3-dichlor-1,4-dihydronaphthalin*, $C_{30}H_{20}O_2Cl_2$ (V). Arbeitsweise wie oben. Rohprod. liefert direkt aus Xylol Prismen, ab 249° dunkel, F. 261° (Zers.). H_2SO_4 -Lsg. olivgrün. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1597—1602. 8/7. 1931.) LINDENB.

Edward de Barry Barnett, John Alexander Low und Frank Carlisle Marrison, *Beiträge zur Kenntnis der Anthracenderivate*. V. (IV. vgl. C. 1931. I. 2621.) Um zu erfahren, welches der beiden CH_3 das Verh. des 2,3-Dimethyl-10-bromanthrons gegen Amine bedingt (III. Mitt.), wurden Verss. mit 2- u. 3-Methyl-10-bromanthron (I u. II) ausgeführt. In beiden ist das Br gegen den p-Dimethylaminophenylrest, aber nur in I gegen den Piperidinrest austauschbar, wogegen II durch Piperidin in III übergeführt wird. II gleicht hierin dem 10-Bromanthron selbst, welches unter der Wrkg. von Piperidin zwar nicht HBr, sondern Br_2 abspaltet (vgl. C. 1923. I. 756). I u. II reagieren mit Anilin, aber nur das Deriv. von II ließ sich rein isolieren. — Aus den Verss. folgt, daß sowohl 2- als auch 3-ständiges CH_3 die Eigg. des 10-Bromanthrons beeinflußt, 2-ständiges aber stärker. — Im 2-Phenyl-10-bromanthron ist das Br gegen den p-Dimethylaminophenylrest austauschbar. Mit Piperidin wurde ein unbeständiges, in verd. HCl unl. Prod. erhalten.

Versuche. 2-Methyl-10-bromanthron, $C_{15}H_{11}OBr$ (I). Aus 2-Methylanthron u. Br in CS_2 (Kältegemisch). Aus Bzl.-PAe. gelb, krystallin, Zers. 130°. — 3-Methyl-10-bromanthron, $C_{15}H_{11}OBr$ (II). Analog, schließlich mit PAe. verd. Hellgelbe Krystalle aus Cyclohexan, Zers. 118°. — 2-Methyl-10-[p-dimethylaminophenyl]-anthron, $C_{23}H_{21}ON$. Aus I u. Dimethylanilin (Raumtemp., 30 Min.), dann mit CH_3OH versetzt. Aus Aceton, dann Bzl.-Cyclohexan, F. 170° (Zers.). — 3-Methyl-10-[p-dimethylaminophenyl]-anthron, $C_{23}H_{21}ON$, F. 184° (Zers.). — 3-Methyl-10-anilinoanthron, $C_{21}H_{17}ON$. Analog, schwach erwärmt. Orangefarbige Krystalle aus wss. Aceton, dann Bzl., Zers. ca. 180°. — 2-Methyl-10-piperidinoanthron, $C_{20}H_{21}ON$. In Chlf. (Kältegemisch). Verdunstet, in CH_3OH gel., in viel verd. HCl gegossen, mit Ä. gewaschen, mit NH_4OH gefällt.

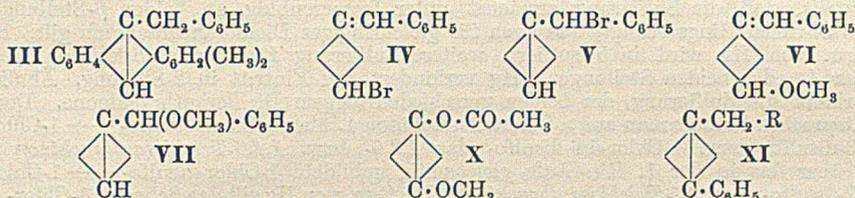


Aus Cyclohexan-PAe., F. 108° (Zers.). — 3,3'-Dimethyl-10-bromdianthron, $C_{30}H_{22}O_2Br$ (III). Wie vorst., aber ohne HCl. Aus Cyclohexan-PAe., Zers. ca. 175°. — 2-Phenyl-anthranylacetat, $C_{22}H_{16}O_2$. Aus 2-Phenylanthron mit Acetanhydrid-Pyridin. Aus Aceton, dann Cyclohexan-PAe. gelbliches Pulver, F. 158°. — 2-Phenyl-10-bromanthron, $C_{20}H_{13}OBr$. Wie oben. Gelbe Krystalle aus Bzl., Zers. 127°. — 2-Phenyl-10-[p-dimethylaminophenyl]-anthron, $C_{25}H_{23}ON$. Wie oben. Gelbliche Krystalle aus wss. Aceton, dann Bzl., F. 183° (Zers.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1568—71. 8/7. 1931.)

LINDENBAUM.

Edward de Barry Barnett und Colin Leslie Hewett, *Beiträge zur Kenntnis der Anthracenderivate*. VI. (V. vgl. vorst. Ref.) Die weiteren Unters. erstrecken sich auf das 1,3- u. 2,4-Dimethylanthron (I u. II). II wurde durch Cyclisierung der 2,4-Dimethyldiphenylmethancarbonsäure-(2') erhalten. I entsteht als Hauptprod. bei der Red. des 1,3-Dimethylanthrachinons (vgl. v. BRAUN u. BAYER, C. 1926. I. 3542); seine Konst. ist durch die eindeutige Synthese von II gesichert. — I u. II reagieren mit $C_6H_5 \cdot CH_2MgCl$ unter Bldg. von Dihydroanthranolen (nicht isoliert), welche durch H' zu den stark fluoreszierenden KW-stoffen III dehydratisiert werden, also analog dem 1,4- u. 2,3-Isomeren (III. u. IV. Mitt.). Die KW-stoffe liefern Bromderiv. mit sehr reaktionsfähigem Br; folglich liegt IV oder V oder ein Tautomeregemisch beider vor. Das Br wurde gegen OCH_3 ausgetauscht. Das OCH_3 -Deriv. der 1,3-Verb. ist farb- u. fluoreszenzlos, besitzt also Formel VI. Seine CH_3OH -Lsg. zeigt schwache Fluorescenz, welche beim Erwärmen mit Spur HCl intensiv wird, wahrscheinlich infolge Umwandlung in VII. Das OCH_3 -Deriv. der 2,4-Verb. ist gelblich u. fluoresciert in Lsg. stark blau, besitzt also wohl Formel VII. Das ungleiche Verh. der beiden Bromderiv. gegen CH_3OH beruht wahrscheinlich auf verschiedener Wanderungsichtigkeit des OCH_3 . — I u. II lassen sich zu den 10-Bromderiv. (1,3-Verb. = VIII; 2,4-Verb. = IX) bromieren, in denen das Br gegen den Anilin-, Piperidin- u. p-Dimethylaminophenylrest austausch-

bar ist. Hierin weichen also VIII u. IX vom 10-Bromanthron selbst ab (vgl. C. 1923. I. 756), gleichen aber den bisher untersuchten Bz-Methyl-10-bromanthronen. Bemerkenswert ist das verschiedene Verh. von VIII u. 3-Methyl-10-bromanthron (vorst. Ref.) gegen Piperidin. Die 10-Piperidinoderiv. von I u. II werden durch alkoh. KOH sofort enolisiert, also analog dem 2,3-, aber abweichend vom 1,4-Isomeren. — VIII u. IX liefern — wie das 1,4- u. 2,3-Isomere, abweichend vom 10-Bromanthron selbst — mit CH_3OH die 10-Methoxyanthrone, welche zu den Anthranylacetaten X acetylierbar sind. — Aus VIII u. IX erhält man mit Bzl. u. AlCl_3 die 10-Phenylanthrone, aus IX sehr glatt, aus VIII mit geringer Ausbeute. Hierin gleicht VIII dem 10-Bromanthron selbst, dagegen IX dem 1,4- u. 2,3-Isomeren u. den meisten α -Chlor-10-bromanthronen. Die 10-Phenylanthrone liefern — analog dem 2,3-, abweichend vom 1,4-Isomeren — mit CH_3MgJ u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{MgCl}$ über die nicht isolierten Carbinole die gelben, in Lsg. stark fluoreszierenden KW-stoffe XI ($\text{R} = \text{H}$ u. C_6H_5); allerdings wurde die 1,3-Verb. mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ nicht rein erhalten. — Aus den Verss. folgt, daß sich die meisten der in der 1,4-Dimethylreihe angetroffenen Abnormitäten weder in der 1,3- noch in der 2,4-Dimethylreihe wiederholen. Das Verh. der 2- u. 3-Methyl- u. der 2,3-Dimethylverb. macht es unwahrscheinlich, daß β -ständiges CH_3 hindernd wirkt.



Versuche. 1,3-Dimethylanthron (I). Phthalsäureanhydrid mit m-Xylol wie üblich kondensiert, erhaltene Säure mit konz. H_2SO_4 1 Stde. auf 100° erhitzt, noch h. in w. W. gegossen, 1,3-Dimethylanthrachinon ($\text{F. } 162^\circ$ aus Eg. + etwas CrO_3) in konz. H_2SO_4 gel., langsam Al-Pulver bis zur beginnenden Gelbfärbung eingetragen, in viel W. gegossen. Krystalle aus Aceton, dann Essigester, F. $119-120^\circ$. — 1,3-Dimethylanthranlylacetat, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Mit Pyridin-Acetanhydrid. Hellgelbe Nadeln aus Cyclohexan, F. 153° . — 2,4-Dimethylanthron, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$ (II). Wie oben dargestellte Dimethylbenzophenoncarbonsäure mit Zn-Staub u. etwas CuSO_4 in NH_4OH reduziert (2 Tage), Prod. mit 80% ig. H_2SO_4 45 Min. auf W.-Bad erhitzt, in W. gegossen. Krystalle aus wss. Aceton, dann Bzl., F. 157° . — 2,4-Dimethylanthranlylacetat, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$, gelbe Krystalle aus Cyclohexan, F. 118° . — 1,3- u. 2,4-Dimethyl-9-benzylanthracen, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}$ (III). Rohprodd. in Eg. mit etwas HCl behandelt. Krystalle aus Aceton, dann Cyclohexan, F. 126 u. 149° . — 1,3- u. 2,4-Dimethyl-9-benzyliden-10-brom-9,10-dihydroanthracen oder 1,3- u. 2,4-Dimethyl-9-benzyl- ω -bromanthracen, $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{Br}$ (IV oder V). In CS_2 (Kältegemisch). Fast farblose Krystalle aus PAe., F. 139° (Zers.); kanariengelbe Krystalle aus PAe., dann PAe.-Bzl., F. 130° . — 1,3-Dimethyl-9-benzyliden-10-methoxy-9,10-dihydroanthracen, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}$ (VI). Aus V in sd. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CaCO}_3$ (20 Min.) Krystallisiert schlecht aus PAe. — 2,4-Dimethyl-9-benzyl- ω -methoxyanthracen, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}$ (VII), gelbliche Krystalle aus Aceton- CH_3OH , F. 153° . — 2,4-Dimethyl-9-benzyl- ω -äthoxyanthracen, $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}$, aus A., dann PAe., F. 128° in Lsg. stark fluoreszierend. — 2,4,9-Trimethylanthracen, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}$. Aus II u. CH_3MgJ . Äth. Lsg. mit viel verd. NaOH gewaschen, Rohprod. in Eg. mit etwas HCl behandelt. Hellgelbe Krystalle aus Aceton- CH_3OH , dann PAe., F. 100° . — 1,3- u. 2,4-Dimethyl-10-bromanthron, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{OBr}$ (VIII u. IX). In CS_2 (Kältegemisch). Gelbe Krystalle aus Bzl.-Cyclohexan, F. ca. 132 u. 151° (Zers.). — 1,3- u. 2,4-Dimethyl-10-piperidinoanthron, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{ON}$. In Chf. (Kältegemisch). Aus CH_3OH , dann PAe., F. 122° (Zers.); aus Aceton- CH_3OH oder Cyclohexan-PAe., F. 123° . — 1,3- u. 2,4-Dimethyl-10-anilinoanthron, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{ON}$, aus Bzl., F. 194 u. 196° (Zers.). — 1,3- u. 2,4-Dimethyl-10-[p-dimethylaminophenyl]-anthron, $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{ON}$, aus Aceton, dann Cyclohexan, F. 128° (Zers.); aus wss. Aceton, dann Cyclohexan-Bzl. kanariengelbes Krystallpulver, F. 186° (Zers.). — 1,3- u. 2,4-Dimethyl-10-methoxyanthron, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Krystalle aus CH_3OH , dann PAe., F. 79 u. 86° . — 1,3- u. 2,4-Dimethyl-10-methoxyanthranlylacetat, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (X). Wie oben. Aus CH_3OH , dann Cyclohexan kanariengelbe Krystalle, F. 128° ; aus CH_3OH , dann PAe. gelbe Nadeln, F. 93° . — 1,3- u. 2,4-Dimethyl-10-phenylanthron, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}$, aus A. (Kohle), dann Cyclohexan, F. 161° ; aus Aceton, dann Cyclohexan, F. 154° . — 1,3- u. 2,4-Dimethyl-10-phenyl-

anthranylacetat, $C_{24}H_{20}O_2$, gelbe Krystalle aus wss. Aceton, dann Cyclohexan-Päe., F. 149°; gelb, krystallin aus Aceton, F. 203°. — *1,3,9-* u. *2,4,9-Trimethyl-10-phenylanthracen*, $C_{22}H_{20}$ (XI, R = H). Analog obigem Trimethylanthracen. Gelbe Krystalle aus CH_3OH , dann Cyclohexan, F. 165°; aus Aceton, dann Päe., F. 121°. — *2,4-Dimethyl-9-benzyl-10-phenylanthracen*, $C_{28}H_{24}$ (XI, R = C_6H_5), nach Dampfdest. hellgelbe Krystalle aus Bzl.-Cyclohexan-Päe., F. 137°. — *1,3-Dimethylanthracen*. Aus I mit aktiviertem Zn-Staub, NH_4OH u. $NaOH$. Aus CH_3OH , dann Päe., F. 82°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1572—81. 8/7. 1931. London, Sir JOHN CASS Techn. Inst.)

LINDENBAUM.

Alan August Goldberg, *Synthese und Ortsbestimmung von Trichloranthrachinonen und Anthrachinonaminodisulfonaten*. 1. Mitt. Es wird die Synthese u. Ortsbest. von 1,2,3-, 1,2,5-, 1,2,6-, 1,2,7-, 1,3,6-, 1,3,7-, 1,4,5- u. 1,4,6-Trichloranthrachinon beschrieben. Die Synthese erfolgte in der Hauptsache durch Sulfonierung von α -Chloranthrachinon, sowie bestimmter Dichloranthrachinone u. Ersatz der SO_3H -Gruppen durch Cl. Im Gegensatz zu SCHILLING (C. 1913. I. 1689), nach dessen Angaben die Sulfurierung von Chloranthrachinonen in Abwesenheit von Hg Chlormonosulfosäuren, in Ggw. von Hg nur Chlordisulfosäuren liefert, wird für α -Chloranthrachinon festgestellt, daß die Sulfurierung zunächst unter Isomerenbildung an beiden β -Stellungen des Cl-freien Rings erfolgt, was auch für gleichringiges Dichloranthrachinon gilt. Bei Ggw. von Hg wird in 5 sulfuriert, weitere Sulfurierung führt zu Substitution in 2- oder 4- oder beiden Stellungen. Hg verhindert den Eintritt in 2-Stellung. Ähnlich verläuft die Sulfurierung der beiden verschiedenringigen Dichloranthrachinone. Dementsprechend erhält man aus α -Chloranthrachinon 1. über 1-Chlor-6-sulfo- \rightarrow 1-Chlor-2,6-disulfo- bzw. 1-Chlor-4,6-disulfo- das 1,2,6- bzw. 1,4,6-Trichloranthrachinon u. 2. über das in der 1. Rk.-Stufe gleichzeitig gebildete 1-Chlor-7-sulfo- \rightarrow 1-Chlor-2,7-disulfo- das 1,2,7-Trichloranthrachinon. Bei Ggw. von Hg gilt das Schema: 1-Chlor- \rightarrow 1-Chlor-5-sulfo- \rightarrow 1-Chlor-4,5-disulfo- bzw. 1-Chlor-2,5-disulfo- (Weitersulfurierung ohne Hg) \rightarrow 1,4,5- bzw. 1,2,5-Trichloranthrachinon. Die Ortsbest. der Monochlormonosulfosäuren erfolgt durch Überführung in bekannte Dichloranthrachinone, während die Identifizierung der neu synthetisierten Trichloranthrachinone durch Vergleich der über die Dichlormonosulfoverb. (diese durch Sulfurierung bekannter Dichloranthrachinone) erhaltenen Prodd. mit den obigen vorgenommen wird. Aus 1,2-Dichloranthrachinon wurde nun über die 6- bzw. 7-Sulfosäure 1,2,6- u. 1,2,7-Trichloranthrachinon erhalten, aus 1,3-Dichloranthrachinon ebenso 1,3,6- bzw. 1,3,7-Trichloranthrachinon, während die SANDMEYER-Rk. mit 1,3-Dichlor-2-aminoanthrachinon 1,2,3-Trichloranthrachinon gab. 1,4-Dichloranthrachinon liefert über seine 6-Sulfosäure 1,4,6-Trichloranthrachinon. 1,8-Dichloranthrachinon gibt nur eine Monosulfosäure, die in 1,4,5-Trichloranthrachinon übergeht, also 1,8-Dichlor-4-sulfosäure ist. Dasselbe Trichlorderiv. ist über 1,5-Dichlor-4-sulfosäure neben 1,2,5-Trichloranthrachinon (über 1,5-Dichlor-2-sulfosäure) auch aus 1,5-Dichloranthrachinon erhältlich. In Ggw. von Hg entstehen aus 1,8- u. 1,5-Dichloranthrachinon Disulfosäuren, die das gleiche 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon liefern, also 1,8-Dichlor-4,5-disulfosäure bzw. 1,5-Dichlor-4,8-disulfosäure sind. Die Halbchlorierung der 2,6- u. 2,7-Disulfosäure (vgl. FIERZ-DAVID. C. 1927. I. 2418) gibt 2-Chlor-6- bzw. -7-sulfosäure u. entsprechend die von 1,6- u. 1,7-Disulfosäure 1-Chlor-6- u. -7-sulfosäure. Es wurde gefunden, daß eine α -Sulfogruppe etwa 20-mal schneller durch Cl ersetzt wird, als eine β -Gruppe, doch ist die Ausbeute an 1-Chlor-5-sulfosäure aus 1,5-Disulfosäure im Gegensatz zu den Angaben von FIERZ-DAVID keineswegs quantitativ. — α -Chlor in Mono- u. Disulfoanthrachinon ist leicht gegen NH_2 u. substituierte NH_2 -Gruppen ersetzbar, u. zwar durch Einw. von NH_3 oder Aminen in der Hitze, doch bei nicht unbedingtem hohen Temp. Diese Rk. würde eine Methode zur Synthese der bisher unbekanntenen Aminoanthrachinon-disulfosäuren, in denen die SO_3H -Gruppen sich auf beide Kerne verteilen, darstellen, da eine Nitrierung verschiedenringiger Disulfosäuren nicht gelang.

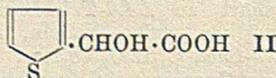
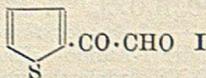
Versuche. *1-Chloranthrachinon-6-sulfosäure, Na-Salz*, $C_{14}H_8O_2ClSNa$. Aus dem Rk.-Gemisch der Sulfurierung von 1-Chloranthrachinon mit 20%ig. rauchender H_2SO_4 bei 160° durch Versetzen mit $NaOH$. Aus W. blaßgelbe Flitter. Aus den Filtrater das *Na-Salz der 7-Sulfosäure*, dunkelgelbe Nadeln, im Gegensatz zum vorigen in W ll. *Ba-, Ca-, Pb-Salze*. *6-Sulfonylchlorid*, $C_{14}H_8O_2Cl_2S$, aus Lg. blaßgelbe Prismen F. 207—208°. *7-Sulfonylchlorid*, F. 200—201° (Zers.). — *1,6-Dichloranthrachinon* $C_{14}H_8O_2Cl_2$. Aus dem 6-Sulfonat mit $HCl + KClO_3$, citronengelbe Nadeln, F. 203 bis 204°. *1,7-Dichloranthrachinon*. Darst. entsprechend, F. 213—214°. Beide Dichlor

anthrachinone wurden mit $Zn + NH_3$ zu *1,6-Dichloranthracen*, F. 149—150°, bzw. *1,7-Dichloranthracen*, F. 160—161°, reduziert. — *1-Chloranthrachinon-5-sulfonsäure*, Na-Salz, $C_{14}H_9O_2ClSNa$. Durch Zugabe von NaOH zum Rk.-Gemisch aus 1-Chloranthrachinon u. H_2SO_4 nach vorheriger Abtrennung des als Katalysator angewandten Hg u. von unverändertem Ausgangsmaterial. Fällt beim Einengen u. Abkühlen. Gelbe Nadeln. Aus den Filtraten wird *4,5-Disulfonat*, $C_{14}H_8O_2ClS_2Na_2$, isoliert. *Ba-, Ca-, Pb-Salze*. *5-Sulfonylchlorid*, $C_{14}H_8O_4Cl_2S$, F. 243—244° (Zers.). Chlorierung des 5-Sulfonats u. des 4,5-Disulfonats gibt *1,5-Dichloranthrachinon*, F. 244°, bzw. *1,4,5-Trichloranthrachinon*, F. 254°. — *1-Aminoanthrachinon-6-sulfonsäure*, Na-Salz. Aus dem Chlorsulfonat mit NH_3 in Ggw. von $CuSO_4$ im geschlossenen Gefäß bei 100°. *Freie Säure*, $C_{14}H_9O_2NS$, karminrote Flitter. Säure u. Salz verhalten sich direkt substitiv gegen tier. Faser. — *1-Diäthylaminoanthrachinon-6-sulfonsäure*. Mit Diäthylamin in Ggw. von $CuSO_4$. Mit NaCl-Lsg. aus angesäuertem W. das Na-Salz, $C_{15}H_{16}O_2NSNa$. — *1-Piperidinoanthrachinon-6-sulfonsäure*, $C_{15}H_{17}O_2SN$. Mit Piperidin. — Analog aus der 1-Chlor-7-sulfonsäure: *1-Aminoanthrachinon-7-sulfonsäure*, dunkelrotes Pulver u. *1-Diäthylaminoanthrachinon-7-sulfonsäure*, dunkelviolette Substanz. — Bei der Sulfonierung von 1-Chloranthrachinon-6-sulfonat mit 20% jg. rauchender H_2SO_4 bei 155 bis 160° (11 Stdn.) entstehen *1-Chloranthrachinon-4,6-* u. *2,6-disulfonsäure*, deren Na-Salze, $C_{14}H_8O_2ClS_2Na_2$, durch fraktionierte Krystallisation aus W. getrennt werden. Chlorierung führt zu *1,4,6-Trichloranthrachinon*, $C_{14}H_5O_2Cl_3$, F. 236°, u. *1,2,6-Trichloranthrachinon*, gelbe Nadeln, F. 222—223°. — *1-Aminoanthrachinon-4,6-disulfonsäure*, Na-Salz, $C_{14}H_7O_2NS_2Na_2$. Darst. analog der 1-Amino-6-disulfonsäure. — *1-Diäthylaminoanthrachinon-4,6-disulfonsäure*, $C_{15}H_{17}O_2NS_2$, violettbraune Blätter. — *1-Aminoanthrachinon-2,6-disulfonsäure*, Na-Salz. Aus dem Chlor-2,6-disulfonat. — Sulfonierung des Chlor-7-sulfonats (155—160°, 10 Stdn.) führt zu *1-Chloranthrachinon-2,7-disulfonsäure*, Na-Salz, $C_{14}H_8O_2ClS_2Na$, in W. sl., gibt mit $HCl-KClO_3$ *1,2,7-Trichloranthrachinon*, aus Eg. Nadeln vom F. 225—226°. Daraus durch Red. mit Zn-Staub u. NH_3 *1,2,7-Trichloranthracen*, F. 208—209°. — *1-Aminoanthrachinon-2,7-disulfonsäure*. Wie üblich, Na-Salz. — *1-Chloranthrachinon-2,5-disulfonsäure*, Na-Salz. Durch Sulfierung von 1-Chloranthrachinon-5-sulfonat (155°, 11 Stdn.), gelbe Nadeln. Mit naszierendem Cl *1,2,5-Trichloranthrachinon*, Nadeln, F. 228—230°, ident. mit der als 1,5-Dichloranthrachinon erhaltenen Verb. — *3'-Chlor-4'-oxybenzoylbenzoesäure*, $C_{14}H_9O_4Cl$. Aus Phthalsäureanhydrid u. o-Chlorphenol u. Acetylentetralchlorid bei Ggw. von $AlCl_3$, Kuben, F. 224—225°. In H_2SO_4 u. wasserfreiem $ZnCl_2$ Ringschluß zu *2-Chlor-3-oxyanthrachinon*, $C_{14}H_7O_3Cl$, gelbe Nadeln, F. 267—268°. Daraus mit PCl_5 *2,3-Dichloranthrachinon*, citronengelbe Nadeln, F. 258—259°. — *1,2-Dichloranthrachinon*. Aus 1-Chlor-2-aminoanthrachinon durch SANDMEYER-Rk. unter Isolierung des Diazoniumsulfats als Zwischenprod. gelbe Nadeln F. 203°. Gibt bei der Sulfierung (155—160° $5\frac{1}{4}$ Stde.) *1,2-Dichloranthrachinon-6-sulfonsäure*, Na-Salz, goldgelbe Flitter, u. *1,2-Dichloranthrachinon-7-sulfonsäure*, Na-Salz, goldgelbe Blätter. Daraus beim Chlorieren *1,2,6-Trichloranthrachinon* citronengelbe Nadeln, F. 221—223° bzw. *1,2,7-Trichloranthrachinon*, Nadeln, F. 224°. Geben keine Depression mit den Prodd. aus 1-Chloranthrachinon-2,6-disulfonat bzw. -2,7-disulfonat. — *1,3-Dichlor-2-aminoanthrachinon*. Durch Chlorierung von 2-Aminoanthrachinon. Daraus durch Desaminierung über das Diazoniumsulfat *1,3-Dichloranthrachinon*, gelbe Nadeln, F. 208°, u. durch SANDMEYER-Rk. *1,2,3-Trichloranthrachinon*, gelbe Nadeln, F. 194—195°. — Das 1,3-Dichloranthrachinon liefert durch Sulfonierung *1,3-Dichloranthrachinon-6-sulfonsäure*, Na-Salz u. -7-sulfonsäure, Na-Salz, die durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden u. in *1,3,6-Trichloranthrachinon*, gelbe Nadeln, F. 212—213°, bzw. *1,3,7-Trichloranthrachinon*, citronengelbe Nadeln, F. 216—217°, übergeführt werden. — *1,4-Dichloranthrachinon-6-sulfonsäure*, Na-Salz. Durch Sulfonierung von 1,4-Dichloranthrachinon, gelbe Blätter. Gibt *1,4,6-Trichloranthrachinon*, goldene Nadeln, F. 236°. Keine Depression des F. mit dem Prod. aus 1-Chlor-4,6-disulfonat. — *1,8-Dichloranthrachinon-4-sulfonsäure*, Na-Salz. Aus 1,8-Dichloranthrachinon (durch Chlorierung des entsprechenden K-Disulfonats, F. 201°), daneben *4,5-Disulfonat*. — *1,4,5-Trichloranthrachinon*. Durch Chlorieren des 1,8-Dichlor-4-sulfonats, gelbe Nadeln, F. 258°, keine Depression mit der Verb. aus 1-Chlor-4,5-disulfonat. *1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon*. Aus dem 4,5-Disulfonat, Nadeln, F. 341—342° (Maquenneblock). — *1,5-Dichloranthrachinon-2-sulfonsäure*, Na-Salz u. -4-sulfonsäure, Na-Salz werden durch Sulfierung von 1,5-Dichloranthrachinon nebeneinander erhalten u. durch fraktionierte Krystallisation getrennt. Daneben entsteht *1,5-Dichloranthrachinon-2,8-disulfonsäure*,

Na-Salz, welches in *1,2,5,8-Tetrachloranthrachinon*, Nadeln vom F. 282—283°, übergeht. Aus den Monosulfonaten: *1,2,5-Trichloranthrachinon*, gelbe Nadeln, F. 235—236°, u. *1,4,5-Trichloranthrachinon*, gelbe Nadeln, F. 256—257°, gibt keine F.-Depression mit dem Prod. aus 1,8-Dichlor-4-sulfonat. — Die katalyt. Sulfurierung von 1,5-Dichloranthrachinon gab neben 1,5-Dichlor-4-sulfonat (daraus 1,4,5-Trichloranthrachinon, F. 256°) *1,5-Dichlor-4,8-disulfonsäure, Na-Salz*, daraus *1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon* F. 337°, keine F.-Depression mit der Verb. aus 1,8-Dichloranthrachinon-4,5-disulfonat. — Es wurden mit negativem Erfolg versucht: Chlorierung u. Nitrierung von 1,5-Disulfonat, Nitrierung von 1,8-, 2,6- u. 2,7-Disulfonat. In den Rk.-Prodd. wurde nur Ausgangsmaterial aufgefunden. — Bei der Halbchlorierung von K-Anthrachinon-1,5-disulfonat mit HCl + NaClO₃ wurden erhalten: 1,5-Dichloranthrachinon u. ein Gemisch von K-Salzen, das bei der Überführung in die Sulfonylchloride neben *1,5-Disulfonylchlorid*, C₁₄H₆O₆Cl₂S₂, unreines *1-Chloranthrachinon-5-sulfonylchlorid*, C₁₄H₆O₄Cl₂S, F. 204—215°, gab. (Journ. chem. Soc., London 1931. 1771—94. Juli. London, Imp. Coll. of Science and Techn.)

HELLREGEL.

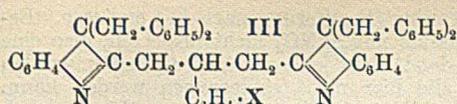
Shin-ichiro Fujise, *Über das Thierylglyoxal und seine biochemische Dismutation.* α -Thierylglyoxal (I), wurde aus Thiophen über α -Acetothienon, α -Isonitrosoacetothienon u. dessen Bisulfitverb. hergestellt u. aus Essigester + PAe. umkrystallisiert. F. 94°; nach der Analyse liegt ein Halbhydrat vor. I färbt sich mit konz. H₂SO₄ blauviolett.



Mono-p-nitrophenylhydraxon von I, C₁₂H₉O₃N₃S, gelbliche Nadeln vom F. 234° nach Umkrystallisieren aus wss. A. u. Methanol; *Monosemicarbazon* von I, C₈H₇O₂N₃S, F. 222° unter Zers. nach Umkrystallisation aus A. u. Methanol. — Durch frische, nicht ausgewaschene Hefe wird I zu α -Thierylglykolsäure (II) dismutiert. I verschwindet dabei vollkommen. II wurde durch Extraktion mit Ä. isoliert. Nach Abdest. des Ä. schied sich aus dem zurückgebliebenen Sirup Krystalle von II aus; nach Umkrystallisieren aus Bzl. F. 84,5—85°. II war opt. akt. [α]_D²⁰ = -98,07°. (Biochem. Ztschr. 236. 241—46. 25/6. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. für Biochem.) KOBEL.

Hermann Leuchs und **Helmut Schulte Overberg**, *Über Indolenine.* IV. *Über die Indolenine aus asymmetrischem Dibenzyl- und Tribenzylacetone.* (III. vgl. C. 1929. I. 2534.) Das l. c. beschriebene asymm. Dibenzylacetone ist schon von MILLS u. AKERS (C. 1926. I. 1579) auf anderem Wege dargestellt worden, aber die Angabe Kp.₁₆ 120 bis 122° beruht wohl auf einem Versehen. Vff. haben das ebenfalls schon von obigen Autoren dargestellte *3-Benzyliden-1,1-dibenzylacetone* zum *1,1,3-Tribenzylacetone* reduziert u. dieses der Indoleninkondensation unterworfen. Wider Erwarten ließ sich das Hauptprod. nicht wie sonst seiner äth. Lsg. mit HCl entziehen; es besaß zwar die Zus. C₃₀H₂₇N (I) des gesuchten Indolenins, aber keinerlei bas. Eigg. Daher wurde versucht, I mit dem in der III. Mitt. beschriebenen *2-Methyl-3,3-dibenzylindolenin* (II) in Beziehung zu bringen. II kondensiert sich mit Benzaldehyd sowohl im Verhältnis 1:1 zum *2-Styryl-3,3-dibenzylindolenin* als auch im Verhältnis 1 Aldehyd : 2 Base unter Bldg. von III (X = H). Erstere Base nahm bei der Hydrierung 2H₂ auf u. lieferte *2-Phenäthyl-3,3-dibenzylindolin*, C₃₀H₂₉N. Jedoch gelang es nicht, I zu dieser Verb. zu hydrieren. I nahm wohl H auf, wurde aber im wesentlichen unverändert zurückgewonnen; der Rest ist vermutlich in den Kernen hydriert worden. I kann also kein Indolenin sein; seine Natur ist noch unbekannt. — *m-Nitrobenzaldehyd* kondensiert sich ebenfalls mit II im Verhältnis 1:1 u. 1:2. *2-[m-Nitrostyryl]-3,3-dibenzylindolenin* bildet mit 4 Moll. HCl eine Verb. u. wird durch KMnO₄ in Aceton zu *m-Nitrobenzoesäure* u. *3,3-Dibenzylindolenin-2-carbonsäure* oxydiert, welche letztere auch auf folgendem Wege erhalten wurde: II reagiert mit HNO₃ unter Bldg. des *2-Formoxims*, welches sich zum *Nitril* genannter Säure dehydratisieren läßt; dieses wird durch KOH einerseits zu KCN u. *3,3-Dibenzyl-2-indolinon*, andererseits zu NH₃ u. dem Salz obiger Säure hydrolysiert. — II wird in A. mit Zn-Amalgam u. HCl anscheinend zum Indolin reduziert, aber bei der Isolierung als Pikrat wurde II zurückgehalten. Dagegen wurde durch katalyt. Hydrierung u. sofortige Acetylierung das *Acetylderiv. des Indolins* erhalten, welches auch, aber weniger glatt, durch Hydrierung des 1-Acetyl-2-methylen-3,3-dibenzylindolins (III. Mitt.) dargestellt werden kann.

Versuche. *1,1-Dibenzylpropan* oder *1-Phenyl-2-benzylbutan*, C₁₇H₂₀, asymm. Dibenzylacetone mit Zn-Amalgam u. HCl in A. 5 Stdn. gekocht, aus dem isolierten

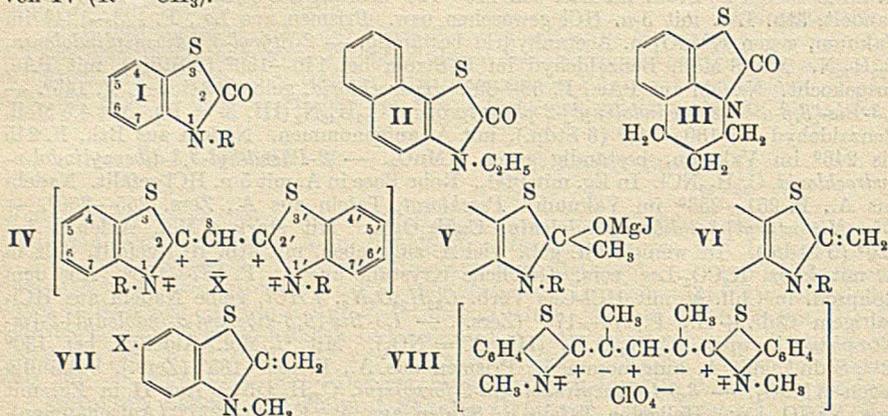


Öl Keton als Semicarbazon entfernt. Kp.₁₂ 166°. — 3-Benzyliden-1,1-dibenzylacetone, C₂₂H₂₂O. In k. A. mit 10%ig. NaOH (6 Tage). Nach Einengen ausgeäthert, Rohprod. im Vakuum kurz auf 120—130° erhitzt. Nadeln aus A., F. 64—65°. — Dibromid, C₂₄H₂₂OBr₂. In Eg. Nadeln aus verd. Eg., F. 124°. — 1,5-Diphenyl-3-[dibenzylmethyl]-pyrazolin, C₃₀H₂₈N₂. Aus vorvorigem mit Phenylhydrazin in Eg. bei 90°. Prismen aus A., F. 88°, ziemlich beständig gegen KMnO₄. — Bromderiv., C₃₀H₂₇N₂Br. In Eg. Prismen aus A., F. 114—115°. — 1,1,3-Tribenzylacetone, C₂₄H₂₄O. Keton C₂₄H₂₂O in A. mit Na-Amalgam über Nacht geschüttelt, mit H₂SO₄ angesäuert, A. abdest., ausgeäthert. Säulen aus A., F. 61—62°, beständig gegen KMnO₄. — Phenylhydrazon, C₃₀H₃₀N₂. Darst. bei 130—140°. Tafeln aus A., F. 87—88°. — Verb. C₃₀H₂₇N(I). Voriges mit ZnCl₂ u. absol. A. im H-Strom 20 Stdn. im Bad von 110—120° erhitzt, bei 0° mit NH₄OH u. Ä. behandelt, äth. Lsg. mit 5-n. HCl gewaschen usw. Prismen aus Lg., F. 123—124° im Vakuum, gegen KMnO₄ u. Acetanhydrid beständig. — 2-Styryl-3,3-dibenzylindolenin, C₃₀H₂₅N. Mit 3 Moll. Benzaldehyd im H-Strom bei 140—150° (8 Stdn.), mit Pae. ausgekocht. Nadeln aus Pae., F. 88—89°. — Hydrochlorid, gelbe Blättchen, F. 145°. — 1,3-Bis-[β,β-dibenzyl-α-indolenyl]-2-phenylpropan, C₅₃H₄₆N₂ (III, X = H). Mit 4,5 Moll. Benzaldehyd bei 130—140° (6 Stdn.), mit Ä. aufgenommen. Nadeln aus Bzl., F. 245 bis 246° im Vakuum, beständig gegen KMnO₄. — 2-Phenäthyl-3,3-dibenzylindolinhydrochlorid, C₃₀H₃₀NCl. In Eg. mit PtO₂. Rohe Base in A. mit 5-n. HCl gefällt. Nadeln aus A., F. 251—253° im Vakuum. Perchlorat, Tafeln aus A., Zers. 255—260°. — 2-[m-Nitrostyryl]-3,3-dibenzylindolenin, C₃₀H₂₄O₂N₂. Mit stark 1 Mol. Aldehyd bei 120° (5 Stdn.). In wenig Chlf. gel., viel Ä. zugegeben, mit äth. HCl gefällt, Salz in A. mit konz. K₂CO₃-Lsg. zers. Gelbliche Krystalle aus A., F. 187—188°. Aus dem Rohprod. in Chlf.-Ä. mit HCl-Gas Verb. C₃₀H₂₄O₂N₂, 4 HCl, gelbe Nadeln aus HCl-haltigem Chlf. + Ä., F. 174—176° (Zers.). — 1,3-Bis-[β,β-dibenzyl-α-indolenyl]-2-[m-nitrophenyl]-propan, C₅₃H₄₅O₂N₂ (III, X = NO₂). Mit 2/3 Mol. Aldehyd bei 130° (2 1/2 Stdn.), mit Ä. aufgenommen. Prismen aus A., F. 182—185° (Zers.), beständig gegen KMnO₄. — 3,3-Dibenzylindolenin-2-formoxim, C₂₃H₂₀ON₂. Aus II in Eg. mit wss. NaNO₂-Lsg. Hellgelbe Tafeln u. Säulen aus A., F. 225—227° (Aufschäumen), bei 100° (12 mm) noch 1/3 Mol. A. enthaltend, welcher erst bei 140—150° abgegeben wurde. Benzoylderiv., C₃₀H₂₄O₂N₂, derbe Prismen aus A., F. 160°. — 3,3-Dibenzylindolenin-2-carbonsäurenitril, C₂₃H₁₈N₂. Aus vorigem mit sd. Acetanhydrid. Stäbchen aus A., F. 122—123°, mit W.-Dampf schwer flüchtig. — 3,3-Dibenzyl-2-indolinon, C₂₂H₁₉ON. Voriges mit 20%ig. alkoh. KOH über Nacht gekocht, A. mit W.-Dampf, HCN durch CO₂ entfernt, ausgeäthert. Ä.-Rückstand lieferte Prismen aus verd. Eg., F. 197—199°. Bromderiv., Prismen, F. 235—237°. — 3,3-Dibenzylindolenin-2-carbonsäure, C₂₃H₁₉O₂N. Aus der alkal. Schicht mit Essigsäure, dann H₂SO₄. Prismen, F. 147—149° (Aufschäumen). — 2-Methyl-3,3-dibenzylindoleninjodmethylat, C₂₄H₂₄NJ. In CH₃OH bei 100°, dann 14 Tage stehen gelassen. Tafeln aus Aceton oder W., F. 152—153°. — 1-Methyl-2-methylen-3,3-dibenzylindolin, C₂₄H₂₃N. Aus vorigem mit NH₄OH u. Ä. Lanzenförmige Krystalle aus verd. A., F. 118—119°. — 1-Acetyl-2-methyl-3,3-dibenzylindolin, C₂₅H₂₅ON. II in starker Essigsäure mit PtO₂ hydriert, im Vakuum abdest., mit Acetanhydrid u. Acetat 6 Stdn. auf 100° erhitzt. Prismen aus Ä., F. 103° oder Tafeln aus 90%ig. A., F. 118—119° (Dimorphie). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1896—1904. 8/7. 1931. Berlin, Univ.)

LINDENBAUM.

W. König, W. Kleist und J. Götze, Über eine eigenartige Bildungsweise der einfachsten Thiocyanine. Veranlaßt durch die Arbeit von FISHER u. HAMER (C. 1931. I. 1111), nach welcher μ-Methyl-N-alkylbenzothiazoliumsals mit Amylnitrit u. Acetanhydrid unter HCN-Abspaltung Thiocyanine liefern (vgl. auch KUHN u. Mitarbeiter, C. 1931. I. 614), berichten Vf. über eine neue Bildungsweise der Thiocyanine, obwohl deren Verlauf noch nicht völlig geklärt ist. — Vf. haben nach dem Verf. von BESTHORN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 43 [1910]. 1519) die N-Alkylbenzothiazolone I, II u. III dargestellt [Bezifferung weicht von der üblichen ab; d. Ref.] u. auf diese RMgX-Verbb. einwirken lassen. Während nur mit C₆H₅MgJ u. C₆H₅-CH₂MgCl in n. Weise über die Methylbasen hinweg die Benzothiazoliumsals (Perchlorate) erhalten wurden, verlief die Rk. mit CH₃MgJ ganz anders. Aus den zuerst gebildeten öligen Additionsprodd. entwickelte sich ein Gas (wahrscheinlich CH₄), u. beim Aufarbeiten mit Säure wurden gelbe, bas., auf Kunstseide grün fluoreszierende Farbstoffe erhalten, welche sich nach

Analyse u. spektroskop. Unters. als Thiocyanine (Bezifferung nach IV) erwiesen. Bemerkenswert ist, daß sich die Thiocyaninjodide mit AgNO_3 nicht umsetzen, also eine Art innerer Komplexsalze darstellen. Für den Ablauf jener merkwürdigen Rk. werden verschiedene Möglichkeiten erörtert, auf die hier nicht eingegangen werden kann. Zweifellos spielen die Methylenbasen VI, gebildet aus den Additionsprodd. V durch Abspaltung von $\text{HO}\cdot\text{MgJ}$, eine wichtige Rolle, wie durch folgende orientierenden Vers. dargetan werden konnte: Die früher (C. 1928. II. 2250) beschriebenen Methylenbasen VII (X = OCH_3 bzw. Cl) wurden zuerst mit CH_3MgJ u. dann mit I (R = CH_3) umgesetzt u. tatsächlich geringe Mengen der unsymm. Thiocyanine, also das 5-Methoxy- bzw. 5-Chlorderiv. von IV (R = CH_3), erhalten, ersteres allerdings nicht in einer zur Analyse ausreichenden Menge. — Aus I (R = CH_3) u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ entsteht zwar fast ausschließlich das Benzothiazoliumsalz, daneben jedoch sehr wenig eines Thiocyanins, zweifellos gebildet durch Abspaltung von C_2H_6 u. also das 8-Methylderiv. von IV (R = CH_3).



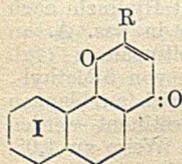
Versuche. Darst. der folgenden Thioharnstoffe durch Verdampfen der wss. Lsg. des Aminhydrochlorids mit KSCN u. mehrstd. Erhitzen auf W.-Bad. — *asymm.* Äthyl-*p*-tolylthioharnstoff, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$. Aus N-Äthyl-*p*-toluidinhydrochlorid. Tafeln aus A., F. 99°. — *asymm.* Äthyl- β -naphthylthioharnstoff, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$, gelbliche Krystalle aus A., F. 155°. — α -Methylindolin-*N*-thiocarbonsäureamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$. Aus α -Methylindolinhydrochlorid. Derbe, bläulich fluoreszierende Tafeln aus A., F. 104°. — Tetrahydrochinolin-*N*-thiocarbonsäureamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$. Zuerst schied sich das Aminhydrorhodanid ab (aus A., F. 120°). Seidige Nadelchen aus 50%ig. A., F. 141°. — Zur Darst. der folgenden Verb. werden die vorigen in Chlf. unter Kühlung mit Br versetzt, Chlf. abdest., Rückstand mit SO_2 -Lsg. behandelt, aus W. (Kohle) umkrystallisiert, Salz mit NaOH zerlegt. — 1-Äthyl-2-imino-5-methylbenzothiazolinhydrobromid, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{BrS}$, Nadeln, F. 291—292° (Zers.). Freies Amin, aus Lg., F. 104°. — 1-Äthyl-2-imino- β -naphthothiazolin, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$, aus Lg., F. 130°. — 1,7-Trimethylen-2-iminobenzothiazolinhydrobromid, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{BrS}$, F. 328° (Zers.). — Das Indolinderiv. lieferte nur harzige Prodd. — Darst. der folgenden Verb. durch Eintropfen von Nitritlg. in die Eg.-Lsg. der vorigen Verb. unter Rühren bei Raumtemp. — 1-Äthyl-2-[nitrosoimino]-5-methylbenzothiazolin, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}_3\text{S}$, orangefarbene, seidige Nadelchen aus CH_3OH oder Chlf., F. 141 oder 146° (Zers., langsam oder schnell erhitzt). — 1-Äthyl-2-[nitrosoimino]- β -naphthothiazolin, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}_3\text{S}$, aus Chlf., F. 158° (Zers.). — 1,7-Trimethylen-2-[nitrosoimino]-benzothiazolin, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}_3\text{S}$, orangefarbene Krystalle aus CH_3OH oder Chlf., F. 149 oder 154° (Zers., langsam oder schnell erhitzt). — Darst. der folgenden Verb. aus den vorigen durch vorsichtiges Verkohlen in Xylol (portionsweise eintragen) bis zur bedenteten N-Entw. u. Entfärbung; darauf Xylol abdest., schließlich im Vakuum, Prod. im Hochvakuum dest. — 1-Äthyl-5-methylbenzothiazolon, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ONS}$ (nach I), Kp. 130 bis 133°, Nadeln aus Ä., F. 58°. — 1-Äthyl- β -naphthothiazolon, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ONS}$ (II), Kp. 200°, Kp. 13 230°, F. 124°. — 1,7-Trimethylenbenzothiazolon, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ONS}$ (III), Kp. 182—185°, Krystalle aus Ä., F. 77°. — 1-Methyl-2-äthylbenzothiazolumperchlorat, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NClS}$. In äth. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ -Lsg. benzol. Lsg. von 1-Methylbenzothiazolon (nach I; BESTHORN, l. c.) tropfen, 2—3 Stdn. kochen, mit Eis u. HCl zers., wss. Lsg. verdampfen, Prod.

in W. mit Kohle kochen, h. konz. NaClO_4 -Lsg. zugeben. Hellgelbe Blättchen, F. 137°. — *1-Methyl-2-benzylbenzothiazoliumperchlorat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NClS}$. Ebenso mit $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{MgCl}$. Mit $\text{Eis-NH}_4\text{Cl}$ -Gemisch (-10°) zers., mit HCl ansäuern, mit NaOH alkalisieren, Methylenbase ausäthern, mit HClO_4 schütteln. Aus A., F. 146°.

Thiocyanine (nach IV). *1,1'-Dimethylthiocyaniniodid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{JS}_2$. Aus I (R = CH_3) in Bzl. u. äth. CH_3MgJ -Lsg. wie oben. Aus CH_3OH oder A., F. 293° (rasch erhitzt). Absorptionsmaximum bei 425μ . — *Perchlorat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2\text{ClS}_2$. Aus vorigem mit NaClO_4 . Gelbe Nadeln aus Acetanhydrid, F. 310—311°. Maximum $423-424 \mu$. Leuchtet unter der Quarzlampe intensiv gelbgrün. — *1,1'-Diäthyl-5,5'-dimethylthiocyaniniodid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{JS}_2$. Ebenso aus 1-Äthyl-5-methylbenzothiazolon. Gelbe Nadeln aus CH_3OH oder A., F. 290°. Maximum 432μ in A. — *Perchlorat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_2\text{ClS}_2$. Wie oben in sd. CH_3OH . Goldgelbe Nadeln aus Acetanhydrid, gegen 290° dunkel, F. 317° (Zers.). — Führt nach vorige Kondensation in rein äth. Lsg. aus u. kocht nur $\frac{1}{4}$ Stde., so werden ca. 90% Thiazolon zurückgewonnen. Aus der wss. Lsg. läßt sich nach Zusatz von NH_4Cl u. Lauge etwas Methylenbase ausäthern u. in *1-Äthyl-2,5-dimethylbenzothiazoliumperchlorat* überführen. Daraus mit Orthoameisenester in Acetanhydrid das bekannte *1,1'-Diäthyl-5,5'-dimethylcarbothiocyaniniodid* (MILLS). — *1,1'-Diäthyl-4,5,4',5'-dibenzothiocyaniniodid*, $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{JS}_2$. Aus II. Aus A., F. 310°. — *1,7,1'-7'-Bis-[trimethylen]-thiocyaniniodid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{JS}_2$. Aus III. Nach Auskochen mit A. gelbe Nadelchen aus Nitrobzl., bei 300° dunkel, F. $>360^\circ$. Maximum ca. 427μ . *Perchlorat*, F. $>360^\circ$, zeigt unter der Quarzlampe intensiv grüne Luminescenz. — *1,1'-Dimethyl-5-chlorthiocyaniniodid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{ClJS}_2$, gelb, F. 288—289°. — *1,1',8,10-Tetramethyl-2,2'-streptomovinylen-thiocyaninperchlorat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_2\text{ClS}_2$ (VIII). Rohes 1-Methyl-2-äthylbenzothiazoliumjodid (vgl. oben) mit Orthoameisenester in Eg. kochen, Farbstoffjodid in h. W. mit NaClO_4 umsetzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1664—75. 8/7. 1931. Dresden, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

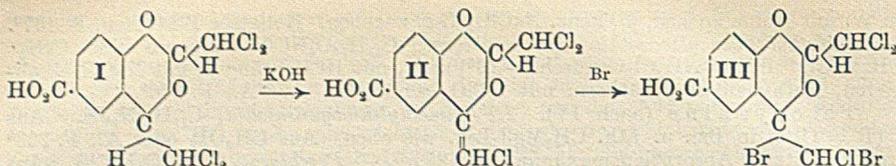
Amar Singh Bhullar und Krishnasami Venkataraman, *Synthetische Versuche in der Chromogruppe*. Teil II. *1,4- α -Naphthopyrone*. (I. vgl. C. 1929. II. 3228.) 8-Std. Erhitzen von 2-Acetyl-1-naphthol mit Acetanhydrid u. Na-Acetat auf $160-170^\circ$ u. nachfolgende Hydrolyse mit 10%/ig. Sodalsg. lieferte ein gelbes Rk.-Prod., aus dem durch wiederholte Fraktionierung mit verd. A. *2-Methyl-1,4- α -naphthopyron*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (I, R = CH_3), F. 174° (vgl. WITTIG, BANGERT u. RICHTER, C. 1926. I. 1410), u. *3-Acetyl-2-methyl-1,4- α -naphthopyron*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$, F. 145° , erhalten wurden. — Ausföhrung der Rk. mit den Anhydriden u. Na-Salzen der Benzoesäure bzw. Anissäure lieferte *α -Naphthoflavin*, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (I, R = C_6H_5), F. 155° u. *3-Benzoyl- α -naphthoflavin*, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_2$, F. 218° , bzw. *4'-Methoxy- α -naphthoflavin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$, F. 181° u. *3-Anisoyl-4'-methoxy- α -naphthoflavin*, $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_5$, F. $211-212^\circ$. — *Benzoesäure-[2-acetyl-1-naphthyl]-ester*, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$, aus 2-Acetyl-1-naphthol mit Benzoylchlorid u. 10%/ig. NaOH , F. 128° . — Behandlung von [1-Acetoxy-2-naphthyl]-[3',4'-dimethoxystyryl]-keton mit Br in CS_2 ergab das *Dibromid*, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Br}_2 = \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{OCH}_3)_2$, F. 161° , das mit alkoh. KOH übergang in *3',4'-Dimethoxy- α -naphthoflavin*, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4$, Nadeln, F. 192° , welches mit sd. Acetanhydrid + wss. HJ entmethyliert wurde zu *3',4'-Dioxy- α -naphthoflavin*, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_4$ [I, R = $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$], Nadeln, F. 317 bis 319° ; *Diacetat*, $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_6$, Nadeln, F. 204° . (Journ. chem. Soc., London 1931. 1165—70. Mai. Lahore, Forman Christian Coll.)



Frederick Daniel Chattaway und Larkin Hundley Farinholt, *Kondensation von Dichloracetaldehyd mit p-Oxybenzoesäure*. Parasubstituierte Phenole reagieren mit Chloral u. Dichloracetaldehyd in Ggw. von konz. H_2SO_4 unter Bldg. des Benzdioxinrings. Mit p-Oxybenzoesäure u. 2 Moll. Dichloracetaldehyd entsteht unter Austritt von 1 Mol. H_2O *6-Carboxy-2,4-bisdichlormethyl-1,3-benzdioxin* (I), aus dem durch alkoh. KOH 1 Mol. HCl unter Bldg. von II entfernt wird. Letzteres addiert Br u. gibt III, wird aber von Cl zu ω,ω -Dichlor-5-carboxy-2-oxyacetophenon (CHATTAWAY u. CALVET Y PRATS, C. 1927. I. 2985) aufgespalten.

Versuche. *6-Carboxy-2,4-bisdichlormethyl-1,3-benzdioxin*, $\text{C}_{11}\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_4$ (I). Aus p-Oxybenzoesäure in konz. H_2SO_4 u. Dichloracetaldehydalkoholat $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{OC}_6\text{H}_4$. Platten aus Eg. + W. (2:1), F. $181-183^\circ$. *Chlorid*, $\text{C}_{11}\text{H}_2\text{O}_3\text{Cl}_5$. Aus PÄe. F. 110° . *Amid*, $\text{C}_{11}\text{H}_3\text{O}_3\text{NCl}_4$. Aus A. F. 177° . *Anilid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NCl}_4$. Aus A. F. 145° . *Äthylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cl}_4$. Aus A. F. $114-115^\circ$. *Methylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_4$. Aus A. F. 113° . — *6-Carboxy-2-dichlormethyl-4-chlormethylen-1,3-benzdioxin*, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_4\text{Cl}_3$. Aus I

BEHRLE.



mit KOH in A. Aus A. F. 183^o. Gibt mit Br *4-Brom-6-carboxy-2-dichlormethyl-4-chlorbromomethyl-1,3-benzodioxin*, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_4\text{Cl}_3\text{Br}_2$ (III). Aus PAE. F. 116^o. — *6-Carboxy-2-dichlormethyl-4-chloromethylen-1,3-benzodioxin*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}_3$. Durch Behandeln des Äthylesters von I mit alkoh. KOH, F. 102^o. Gibt mit wss. NaOH II. — *ω,ω-Dichlor-5-carboxy-2-oxyacetophenon*, $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4\text{Cl}_2$. Durch Einw. von Cl auf II. Aus wss. A. F. 163 bis 165^o. *Osazon*. Aus dem Acetophenon mit überschüssigem Phenylhydrazin. (Journ. chem. Soc., London 1931. 1737—40. Juli. Oxford, The Queen's Coll. Lab.) HELLER.

S. Zylbertal, *Über Harnsäurezersetzung durch verschiedene Kohlenpräparate*. Untersucht wurden folgende Kohlenpräparate: Glucosekohle, Fe- u. Ca-freie Birkenkohle, Carbo medicinalis Merk u. Tierkohle. Die Verss. ergaben, daß es 2 Sorten von Kohlen gibt, die auf verschiedene Weise Harnsäure oxydieren. 1. Metallhaltige Kohlen, bei denen CN die Harnsäureoxydation hemmt, aber nicht vollständig unterbindet. 2. metallfreie Kohlen, bei denen keine CN-Hemmung beobachtet werden konnte. Die Harnsäurezers. verläuft in Ggw. von O_2 oder Methyleneblau (Mb). In Ggw. von Mb wurde die Harnsäurezers. merkwürdigerweise durch CN gehemmt, so daß angenommen werden muß, daß in dem System C—Mb—Harnsäure ein besonderer Fall u. nicht nur eine gewöhnliche Dehydrierung vorliegt. — Als Hauptzersetzungsprod. der Harnsäure wurde Allantoin, daneben in kleinen Mengen NH_3 u. Harnstoff gefunden. (Biochem. Ztschr. 236. 131—37. 25/6. 1931. Warschau, Univ. Inst. für physiol. Chem.) KOB.

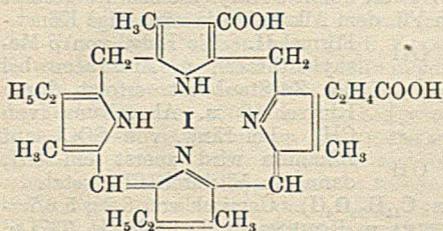
Alwyn Birchmore Cox, Alexander Killen Macbeth und Stuart Wortley Pennyquick, *Die Beweglichkeit des Halogenatoms in organischen Verbindungen*. 14. Mitt. *Die Reaktivität der Halogenderivate von 5-Alkylbarbitursäuren*. (13. vgl. C. 1927. II. 86.) Während 5,5-Dibrombarbitursäure u. die 5,5-Dichlorverb. von HJ oder Hydrazinhydrat leicht reduzierbares Halogen enthalten, sind die 5-Monohalogenderiv. beständig, weil sie Enolformen darstellen, in denen das Halogen am doppelt gebundenem Kohlenstoff sitzt. Bei 5-Halogen-5-alkylbarbitursäuren, die sich nicht enolisieren können, ist das Brom erwartungsgemäß wieder labil, sie reagieren mit Hydrazin nach dem Schema $2\text{RBr} + \text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \rightarrow 2\text{RH} + 2\text{HBr} + \text{N}_2$ u. zeigen in wss. A. an platinieren Elektroden dieselbe Instabilität wie 5,5-Dibrombarbitursäuren (vgl. GRAHAM, MACBETH u. ORR, C. 1927. II. 86). Die 5-Bromderiv. von 5-Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, Butyl- u. Isoamylbarbitursäure zers. sich an blanken Pt-Elektroden so langsam, daß ihre molekulare Leitfähigkeiten bestimmt werden können; die Dissoziationskonstanten errechnen sich in der üblichen Weise zu 1,08, 2,25, 2,51, 1,96, 2,76, 2,98 · 10⁻⁷.

Versuche. *5-Methyl-5-brombarbitursäure*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$. Aus 5-Methylbarbitursäure (Darst. in Anlehnung an FISCHER u. DILTHEY, LIEBIGS Ann. 335 [1904]. 355) u. Brom in W. Aus W. F. 190^o. — *5-Methylbarbitursäurehydrazid*, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4$. Aus dem vorigen mit Hydrazinhydrat. Rechtwinklige Tafeln, Zers.-Punkt 240—245^o. — *5-Brom-5-äthylbarbitursäure*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$. Darst. analog, F. 202^o. — *5-Brom-5-propylbarbitursäure*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$. Aus W. F. 163,5^o. — *5-Brom-5-isopropylbarbitursäure*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$. Aus W. Prismen, F. 163^o. — *5-Brom-5-butylbarbitursäure*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$. Aus A.-W. F. 109^o. — *5-Brom-5-isoamylbarbitursäure*, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$. Aus verd. A. seidige Nadeln, F. 175^o. — *5-Brom-5-benzyl-1,3-diphenylbarbitursäure*, $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$. Darst. analog (vgl. WHITELEY, Journ. chem. Soc., London 91 [1907]. 1342). Aus Chlf.-A. Oktaeder, F. 195^o. (Journ. chem. Soc., London 1931. 1870—74. Juli. Adelaide, Süd-Australien, Univ.) BERGMANN.

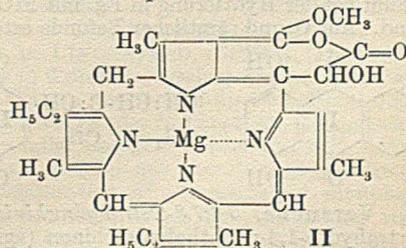
John Graymore, *Die Reduktionsprodukte einiger cyclischer Methylenamine*. Die Red. von Hexamethylentetramin (I) mit Zn u. Säuren liefert nach TRILLAT u. FAYOLLAT (Compt. rend. Acad. Sciences 117 [1893]. 628) NH_3 u. Methylamin, nach DELÉPINE (Bull. Soc. chim. France [3] 13 [1895]. 136) NH_3 u. Trimethylamin. Es erschien deshalb lohnend, die Red. des Hexamethylentetramins u. der aus Formaldehyd u. Alkylaminen entstehenden Trialkyltrimethylentriamine zu untersuchen. I zers. sich beim Erhitzen mit überschüssigem HCl in Formaldehyd, NH_3 u. Methylamin; bei der Red. mit Zinkstaub u. überschüssigem HCl entstehen NH_3 u. Trimethylamin, bei langsamer

Red. oder beim Kochen unter Rückfluß entstehen daneben wechselnde Mengen Methylamin, gelegentlich auch Dimethylamin. Es ist demnach anzunehmen, daß zunächst Trimethylentriamin u. Trimethylamin entstehen; das Trimethylentriamin wird weiter zu NH_3 u. Formaldehyd bzw. Methylenimin u. W. hydrolysiert; das Methylenimin wird durch Zn oder durch Formaldehyd zu Methylamin u. etwas Dimethylamin reduziert (vgl. WERNER, Journ. chem. Soc., London **111** [1917]. 844). Um festzustellen, ob durch Einw. des in Freiheit gesetzten Formaldehyds auf das übrige I ebenfalls Amine entstehen, wurde das Pikrat von I mit Formaldehyd in A. erhitzt; es entstand Dimethylpentamethylentetramin, das durch Formaldehyd nicht weiter verändert wurde (vgl. KNUDSEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **47** [1914]. 2694). — Die Trialkyltrimethylentriamine ($\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NR}\cdot$) liefern bei der Red. das entsprechende Methylalkylamin $\text{CH}_3\cdot\text{NR}\cdot$ u. geringe mit steigendem Mol.-Gew. abnehmende Mengen $\text{R}\cdot\text{NH}_2$. Auch hier ist als erstes Prod. Methylenalkylamin anzunehmen, das überwiegend zu $\text{CH}_3\cdot\text{NHR}$ reduziert u. in geringem Maße zu $\text{R}\cdot\text{NH}_2$ u. Formaldehyd hydrolysiert wird. Beim Erhitzen mit HCl allein liefern die Trialkyltrimethylentriamine $\text{R}\cdot\text{NH}_2$ u. Formaldehyd. Sie zeichnen sich durch Lösungsvermögen für *Harnsäure* u. Bldg. von Verbb. mit Br u. J aus. — *Hexamethylentetraminpicrat*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, aus I u. Pikrinsäure oder besser aus CH_2O , NH_3 u. Pikrinsäure in A. Gelbe Nadeln, F. 179° (Zers.). Durch Einw. von CH_2O auf das Pikrat entsteht *Dimethylpentamethylentetraminpicrat*, $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_4 + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, tief orangegelbe Nadeln, F. 196° (Zers.). — *Trimethyltrimethylentriamin*, aus Methylamin u. CH_2O . Kp. 166°. Red. von 20 g mit Zn u. HCl liefert 24 g Dimethylaminhydrochlorid u. 10 g Methylaminhydrochlorid. Red. von *Triäthyltrimethylentriamin* liefert etwas Methylamin u. 80% *Methyläthylamin* (Kp. 35°, Chloroplatinat, F. 208°, *Pikrat*, $\text{C}_3\text{H}_9\text{N} + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 196°). — *Tripropyltrimethylentriamin*, aus Propylamin mit CH_2O unter Kühlung mit Kältemischung oder (mit geringerer Ausbeute) mit Paraformaldehyd unter schwachem Erwärmen. Öl. *Dijodid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_3 + \text{J}_2$, Nadeln, F. 85°. *Dibromid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_3 + \text{Br}_2$, orangefarbenes Öl. *Harnsaurer Salz*, $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_3 + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, amorph, zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm.; l. in 8 Tln. W. von 15°. — Red. von Tripropyltrimethylentriamin liefert kein Propylamin; es entsteht in fast theoret. Ausbeute *Methylpropylamin*, F. 62–64°. *Nitrosamin*, F. 175°. *Chloroplatinat*, F. 200–202° (Zers.). $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N} + \text{HCl}$, zerfließliche Tafeln aus Ä., F. 140°. *Pikrat*, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N} + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, Nadeln, F. 43°. *Oxalat*, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, Schuppen, F. 155°. (Journ. chem. Soc., London **1931**. 1490–94. Juni. Stockport College.) OSTERTAG.

J. B. Conant, Emma M. Dietz, C. F. Bailey und S. E. Kamerling, *Studien in der Chlorophyllreihe*. V. Die Konstitution von Chlorophyll a. (IV. vgl. C. 1931. I. 3571.) Das in der IV. Mitt. beschriebene Chlorin f geht unter der Einw. des Luft- O_2 in Rhodoporphyrin über u. ihm wird die Formel eines *Dihydrorhodoporphyrins* (I) zugeschrieben anstelle der Formel II in der IV. Mitt. Vff. glauben mit einiger Sicherheit eine Formel für Chlorophyll a (II) geben zu können. Sie stützt sich auf die Konst. von Chlorin f u. dessen Entstehung unter Oxalatabspaltung, sowie den Verbrauch von 2 Moll. $\text{K}_3\text{Mo}(\text{CN})_8$ bei der Dehydrierung (Allomerisation von Chlorophyll a), ferner auf den primär bei der Pyrolyse aus Phaeopurpurin 7 entstehenden Monomethylester von Chlorin f (IV. Mitt.). — Bei der Oxydation von Chlorin e entsteht unter CO_2 -Abspaltung ein Körper (*Chlorin k* genannt), der mit Diazomethan einen Monomethylester gibt. Der *Trimethylester* von Chlorin e wird mit $\text{K}_3\text{Mo}(\text{CN})_8$ nicht oxydiert, was auf eine *Lactonbildung* mit dem Hydroxyl der $\text{CH}(\text{OH})\text{COOCH}_3$ -Gruppe schließen läßt. *Phaeopurpurin* u. *Methyldehydrophaeophorbid* a werden durch $\text{K}_3\text{Mo}(\text{CN})_8$ nicht weiter oxydiert. Methylphaeophorbid b wird schneller oxydiert als der a-Körper. Es besteht ein Unterschied von ca. 4 μ im sichtbaren Spektrum der entstehenden



XIII. 2.



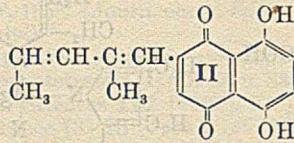
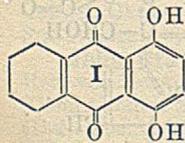
Körper, je nachdem die Oxydation (Allomerisation) von Chlorophyll a mit Luft-O₂ oder K₃Mo(CN)₈ durchgeführt wird. Über die mögliche Bedeutung der —CHOHCO— Gruppe vgl. C. 1931. II. 1146.

Versuche: Darst. von K₃Mo(CN)₈ vgl. C. 1927. I. 1145. Zur Oxydation werden jeweils mindestens 3 Moll. Reagens verwendet u. das vorhandene Molybdicyanid während des Versuchs mit K₄Fe(CN)₆ titriert. — *Methyldehydrophaeophorbid a* C₃₆H₃₆O₆N₄. Darst. in Pyridin-Aceton aus Methylphaeophorbid a; nach 19 Std. wird, wie üblich, aufgearbeitet; Phaeopurpurin 7 wird mit 14%ig. HCl ausgezogen u. aus der 16—17%ig. Fraktion dann das reine Prod. erhalten; aus Aceton-CH₃OH schwarze irisierende Platten mit irregulären Ecken, in der Durchsicht rotbraun, HCl-Zahl 16,5, F. 260—265°. Die heiße, schnelle Verseifung ergibt Phaeopurpurin 7 und Chlorin f. — *Chlorin k*, C₃₃H₃₄O₄N₄, aus Ae.-PAe. Krystalle mit stahlblauem Glanz. — *Chlorin k-monomethylester*, C₃₄H₃₆O₄N₄, Darst. mit CH₂N₂, krystallisiert aus Ae.-PAe., HCl-Zahl 13, F. 145—147°. — Bei der Hitzespaltung von *Methylphaeophorbid a* wird außer CO₂ auch H₂CO und CH₃OH abgespalten. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2382—93. Juni 1931. Harvard, Univ.)

NEUMANN.

Ch. Dhéré, *Das Fluoreszenzspektrum des Protochlorophylls*. Protochlorophyll, aus Getreide dargestellt, zeigt in Methylalkohol eine Fluoreszenzbande bei 653—633 (Schwerpunkt 643), in Ä. — entsprechend der geringeren DE. — bei 633—620 (Schwerpunkt 626,5). — Es werden weiter Spektren von Präparaten reproduziert, die etwas bzw. viel Chlorophyll neben viel Protochlorophyll enthalten —, solche Präparate erhält man, wenn bei der Aufarbeitung des Materials das Licht nicht völlig ausgeschlossen wird. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1496—99. 8/6. 1931.) BERGMANN.

H. Raudnitz, L. Redlich und F. Fiedler, *Zur Konstitution des Alkannins*. LIEBERMANN u. RÖMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20 [1897]. 2428) haben für das *Alkannin*, einen Farbstoff aus der Wurzel von *Alcanna tinctoria*, Formel C₁₅H₁₂O₄ oder C₁₅H₁₄O₄ ermittelt u., da dasselbe bei der Zn-Staubdest. β-Methylanthracen u. Anthracen lieferte, angenommen, daß es ein di- oder tetrahydriertes Dioxymethylant hrachinon sei. Nach der blauen Lösungsfarbe in Alkalien müßten die OH-Gruppen in 1,2 oder 1,4 stehen. Die 1,2-Stellung konnten Vff. durch spektroskop. Unters. einer Boracetatlg. ausschließen (vgl. dazu DIMROTH u. RUCK, C. 1926. I. 1576), so daß nunmehr Alkannin als Di- bzw. Tetrahydromethylchinizarin aufzufassen gewesen wäre. — Vff. haben zunächst 5,6,7,8-Tetrahydrochinizarin (I) synthetisiert u. spektroskop. untersucht, um zu erfahren, ob die Kernhydrierung farbvertiefend oder farberhöhend wirkt. Ferner wurde Alkannin mit Chinizarin, I u. Naphthazarin (5,8-Dioxy-1,4-naphthochinon) bzgl. des spektralen Verh. verglichen. Es hat sich gezeigt, daß I als ein aliph. o-disubstituiertes Naphthazarinderiv. zu betrachten ist, da es gegenüber Chinizarin nicht nur vertiefte Körperfarbe, sondern auch deutliche Verschiebung seiner Absorptionsmaxima nach Rot hin aufweist, ohne jedoch die des Naphthazarins oder gar des Alkannins zu erreichen. Die Auffassung des letzteren als Anthrachinonderiv. mußte somit aufgegeben werden. — Vff. haben sich sodann bemüht, das Alkannin in möglichster Reinheit zu gewinnen, wobei sich zeigte, daß demselben ein N-haltiges Prod. hartnäckig anhaftet. Das schließlich erhaltene, allerdings nicht krystallisierte Präparat gab auf C₁₆H₁₄O₄ stimmende Werte u. lieferte, im Gemisch mit Ag-Pulver der Vakuumsublimation unterworfen, unter starker Verkohlung *Naphthazarin*. Daß Alkannin zu letzterem in naher Beziehung steht, folgt aus der spektroskop. Unters. u. aus der Oxydation mit sd. verd. HNO₃, wobei Oxalsäure entsteht. Alkannin enthält 2 OH, wie schon CARNELUTTI u. NASINI (1880) durch Darst. des *Diacetylderiv.* ermittelt haben. Die beiden restlichen O-Atome gehören einer Chinongruppe an, denn durch reduzierende Acetylierung entsteht ein *Tetraacetylderiv.* C₂₄H₂₄O₈. Dieses nahm bei der Hydrierung in Eg. mit PtO₂ 2 H₂ auf, womit 2 Äthylenlücken festgestellt sind. Auf Grund sämtlicher Befunde erteilen Vff. dem Alkannin die vorläufige Konst.-Formel II. Die Bldg. von β-Methylanthracen u. Anthracen bei der Zn-Staubdest. erfolgt durch Ringschluß u. Abspaltung von CH₃. Bei Einw. von SOCl₂ auf Alkannin wird zuerst ein OH, dann ein H durch Cl ersetzt.

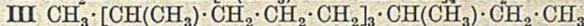
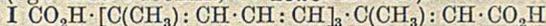


Versuche. 5,6,7,8-Tetrahydrochinizarin, C₁₄H₁₂O₄(I). Gemisch von 8,2 g 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-naphthohydrochinon (vgl. SKITA u. ROHRMANN, C. 1930. II. 737) u.

4,8 g Maleinsäureanhydrid in Schmelze von 62,5 g AlCl_3 u. 12,5 g NaCl bei 180° eintragen, bis zur gleichmäßigen Rotfärbung rühren, mit W. zers., Filtrat mit HCl fällen. Dunkelrote Nadeln aus Eg., F. 155° . — *Alkannin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Handelsprod. (MERCK) mehrmals mit 2-n. KOH schütteln, Filtrate mit HCl fällen, Ndd. mit Dampf dest., bis alle flüchtigen Stoffe entfernt sind, getrocknetes Prod. (braunrot, metall. grün-glänzend) mit Bzl. schütteln, Filtrat mit PAe. fällen, Umfällung mehrmals wiederholen, violettrottes Prod., welches noch 1—2% N enthält, über das folgende Deriv. reinigen. — *Tetraacetylalkannin*, $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_8$. Voriges mit Acetanhydrid, Na-Acetat u. Zn-Staub 2 Stdn. kochen, Filtrat (grün fluoreszierend) mit Eg. u. W. versetzen, hellgelbe Flocken mehrmals aus A. umkrystallisieren. — Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Cl}$. Alkannin mit SOCl_2 15 Min. kochen u. verdampfen. Aus Bzl. + PAe. rotbraune Flocken. Liefert mit wss. Lauge Alkannin zurück. — Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Cl}_2$. Wie vorst. 1 Stde. Dunkelbraune Flocken. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 1835—41. 8/7. 1931. Prag, Deutsche Univ.)

LINDENBAUM.

Richard Kuhn und Fortunat L'Orsa, *Über konjugierte Doppelbindungen*. XVIII. *Zur Konstitution des Safranfarbstoffes*. (XVII. vgl. C. **1931**. I. 1767.) Aus den bisherigen Unterss. (VI. u. VII. Mitt., C. **1928**. II. 775. **1929**. I. 1464) war für das *Crocetin*, das Aglykon des Safranfarbstoffes, Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4$ ermittelt worden. Von den 19 C-Atomen kämen 2 auf die beiden CO_2H , 14 auf 7 Doppelbindungen u. 3 auf CH_3 -Gruppen. Nun hat sich neuerdings gezeigt (spätere Mitt.), daß zur Best. von C-ständigen CH_3 -Gruppen die Oxydation mit CrO_3 der mit KMnO_4 überlegen ist, weil letzteres manche CH_3 -Gruppen (z. B. Brenztraubensäure) zerstört, welche CrO_3 glatt in $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ überführt. Vff. haben deshalb *Bixinmethylster* u. *Crocetindimethylster* mit CrO_3 oxydiert u. gefunden, daß Bixin, wie nach dem KMnO_4 -Verf., 4 CH_3 , Crocetin jedoch nicht 3, sondern auch 4 CH_3 enthält. Obige Crocetinformel ist daher durch $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_4$ zu ersetzen. Auf diese Formel stimmen nicht nur die neueren Analysen des Crocetins u. seines Dimethylsters u. die früheren Analysen der Salze, sondern auch das Äquivalentgewicht des *Tetradekahydrocrocetins*, die VZ. seines *Dimethylsters* u. das auf röntgenograph. Wege ermittelte Mol.-Gew. des Crocetindimethylsters vorzüglich (zu letzterem Verf. vgl. HENGSTENBERG u. KUHN, C. **1931**. I. 288). — Für das *Crocetin* ergibt sich nun Formel $\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{O}_{26} = \text{C}_{18}\text{H}_{22}(\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{11})_2$, worin $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{11}$ je ein Gentiobioserest ist (vgl. KARRER u. MIKI, C. **1929**. II. 2685). — *Crocetin* u. *Norbixin*, $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_4$, unterscheiden sich nunmehr nicht, wie früher (VI. Mitt.) angenommen, um C_2H_6 , sondern um C_4H_4 . Erteilt man dem Crocetin die wahrscheinlichste Konst.-Formel I, so würde diese aus der Formel II des Norbixins (vgl. V. Mitt., C. **1928**. I. 2840) durch Aboxydation von je 2 C-Atomen an beiden Enden hervorgehen. Das C-Skelett von I ist aus 4 Isoprenresten aufgebaut. Das ganz links stehende CH_3 wird bei der KMnO_4 -Oxydation vermutlich nicht erfaßt, weil sich Brenztraubensäure bildet, welche mit KMnO_4 fäts keine $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ liefert. — Das von KARRER u. GOLDE (C. **1930**. II. 1705) dargestellte *Crocetan* erhält jetzt Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{42}$, auf welche auch die Analysen besser stimmen. Es besitzt, wenn Formel I richtig ist, dieselbe Strukturformel III wie das Phytan (vgl. dazu FISCHER, C. **1928**. II. 535).



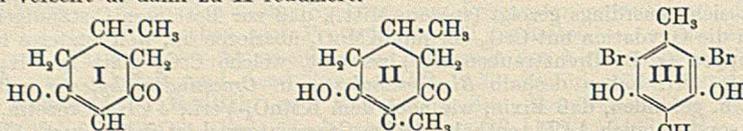
Versuche. Das *Crocetin* wurde über den Dimethylster u. das Pyridinsalz gereinigt. — *Dimethylster*, $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4$, aus $\text{Chlf}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$, F. $225,5^\circ$ (korr.). — *Tetradekahydrocrocetindimethylster*, $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_4$. Durch Hydrierung des vorigen in Eg. mit PtO_2 , F. 27° . — *Tetradekahydrocrocetin*, $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_4$. Durch Verseifung des vorigen u. durch Hydrierung des Crocetins. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 1732—36. 8/7. 1931. Heidelberg, Kaiser Wilhelm-Inst. für medizin. Forsch.)

LINDENBAUM.

K. Lindenberg, *Über die kristallographischen Modifikationen des Hämins und ihre Herstellungsbedingungen*. (Vgl. ZALESKI u. LINDENBERG, C. **1924**. II. 2167.) Es wurde beobachtet, daß *Chlorhämin* nicht nur in TEICHMANN'Schen Formen (triklin), die als charakterist. angesehen werden, krystallisieren kann; wird die $\text{Chlf}\cdot\text{Pyridinlg}$. des Farbstoffs in ca. 100° h. 80% Essigsäure, die NH_4Cl oder NaCl enthält, eingegossen, so entstehen die bekannten TEICHMANN-Krystalle, dagegen werden bei 60° wahrscheinlich rhomb. oder monokline sechseckige Krystalle mit paralleler Auslöschung erhalten („S“-Krystalle); hierzu ist rasche Krystallisation erforderlich, sonst entstehen beide Formen nebeneinander. Beide Formen entstehen ferner bei Anwendung von HCO_2H oder von mit Oxalsäure angesäuertem A. statt Essigsäure u. von Chinin statt

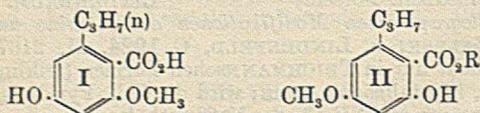
Pyridin. Beide Formen erhält man aus den A.-Extrakten von Blutgerinneln; die Extrakte werden auf ca. 47° erwärmt unter Zusatz von LiCl statt NaCl. Die S-Kristalle sind braun im durchgehenden, stahlblau im reflektierten Licht; II. in Pyridin, 2-n. Soda, wl. in Aceton; färben stark A. u. nur schwach Essigsäure, unl. in Chlf. Die Absorptionsspektren der S- u. TEICHMANN-Formen sind ident. Die S-Kristalle enthalten adsorbierte Lösungsm., die erst bei 100—110° entweichen. Die bei 100° getrockneten S-Kristalle haben die Zus. $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$. Die S-Form ist die labilere, die TEICHMANNsche die stabilere Form. Der Übergang erfolgt beim Kochen mit der Mutterlauge bzw. bei längerem Erwärmen auf 60—70° usw. Ebenso wurden die beiden Formen von *Brom-, Jod- u. Rhodanhämin* erhalten, auch von *Mesohämin*. Die S-Form des Rhodanmesohämins bildet viereckige rhomb., wahrscheinlich monokline Kristalle. Wahrscheinlich sind die beiden Kristallformen der Hämine polymorph. (Roczniki Chemji 11. 532—42. 1931. Warschau, Üniv., Inst. f. Pharm. u. Toxikolog. Chem.) SCHÖNFELD.

Adolf Sonn, *Über die Darstellung von β -Orcin*. 8. Mitt. über Flechtenstoffe. (7. vgl. C. 1930. I. 533.) Vf. teilt 2 neue Verff. mit. Das erste geht von leicht erhältlichen 5-Methyldihydroresorcin (I) aus. Dieses wird zu II methyliert u. II sodann durch Br dehydriert. Es entsteht III, in dem das Br katalyt. durch H ersetzt wird. — Bei dem 2. Verf. wird p-Xylochinon nach THIELE in Oxy- β -orcintriacetat übergeführt, dieses partiell verseift u. dann zu II reduziert.



Versuche. (Mit **Ch. Riesz** u. **H. Fischer**.) 5-Methyldihydroresorcin (I). Nach v. SCHILLING u. VORLÄNDER (LIEBIGS Ann. 308 [1899]. 195) dargestelltes Na-Salz des Methyldihydroresorcyllsäureesters in 25%ig. KOH 8 Tage stehen lassen, mit H_2SO_4 übersättigen, ausäthern. — 2,5-Dimethyldihydroresorcin oder Dihydro- β -orcic, $C_8H_{12}O_2$ (II). I mit 20%ig. KOH, CH_3J u. etwas Aceton 5 Stdn. auf 60—70° erwärmen, Aceton abdest., ausäthern. Prismen aus W., F. 175—176°. — p-Xylochinon. In Lsg. von p-Xylidin in 25%ig. H_2SO_4 bei 5° festes $Na_2Cr_2O_7$ einrühren, Suspension von PbO_2 in 25%ig. H_2SO_4 zugeben, stehen lassen, mit Bzl. ausziehen, mit Dampf dest. — p-Xyloxyhydrochinontriacetat, $C_{14}H_{16}O_6$. Voriges in Acetanhydrid- H_2SO_4 bei 40—50° eintragen, nach 24 Stdn. in W. gießen. Prismen aus CH_3OH , F. 109—110° (vgl. ASAHINA u. HASHIMOTO, C. 1930. II. 2375). — Diacetat, $C_{12}H_{14}O_5$. Voriges (roh) in A. mit etwas HCl kochen, Essigester u. A. im Vakuum abdest. Prismen aus Essigester, F. 190—192°. — II aus vorigem: Rohprod. in W. suspendieren, unter Kochen u. Rühren im H-Strom Na-Amalgam eintragen, dann mit H_2SO_4 übersättigen. — Dibrom- β -orcic, $C_8H_8O_2Br_2$ (III). II in Ä. lösen, Lsg. von Br in Chlf. eintropfen, nach Stehen HBr aussaugen, einengen. Prismen aus A., dann Bzl., F. 154—155°. — β -Orcin, $C_8H_{10}O_2$. III in A. nach Zusatz von Piperidin u. Pd-CaCO₃ mit H schütteln, ansäuern, Filtrat ausäthern. Aus Bzl., F. 162—163°. — β -Orcylaldehyd, $C_8H_{10}O_3$. Gemisch des vorigen mit Bzl., Ä., $AlCl_3$ u. HCN mit HCl sättigen, Imidsalz mit sehr verd. HCl erwärmen. Nadeln aus W.-A. (2:1), F. 166°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1847—50. 8/7. 1931.) LINDENBAUM.

Adolf Sonn, *Synthese der Divaricatisäure*. 9. Mitt. über Flechtenstoffe. (8. vgl. vorst. Ref.) Nach HESSE (Journ. prakt. Chem. [2] 83 [1911]. 24) soll Divaricatisäure (Monomethylätherdivarsäure) Formel I besitzen. Vf. hat aus synthet. Divarsäureäthylester u. CH_2N_2 einen Monomethyläther dargestellt, dem zweifellos Formel II zukommt. Derselbe u. die freie Säure erwiesen sich als ident. mit dem Äthylester der natürlichen Divaricatisäure u. dieser selbst, welche demnach Formel II (R=H) besitzt.



Versuche. n-Propyldihydroresorcincarbon säureäthylester, $C_{12}H_{18}O_4$. Die erforderliche α,β -Hexensäure wurde aus n-Butyraldehyd u. Malonsäure dargestellt u. mit A. u. H_2SO_4 verestert. Derbe Würfel aus Lg., F. 87°. — Divarsäureäthylester, $C_{12}H_{16}O_4$. Na-Deriv. des vorigen mit Eg. übergießen, Br-Eg.-Lsg. eintropfen, in W. gießen, erhaltenes Dibromderiv. in alkal. Lsg. nach Zusatz von Pd-CaCO₃ mit H

schütteln. Nadeln aus W., F. 96—98°. — *Divaricatinsäureäthylester*, $C_{13}H_{18}O_4$ (nach II). Aus vorigem mit CH_3N_2 in Ä., mit verd. NaOH ausziehen, mit Säure fällen. Nadeln aus verd. A., F. 44°. Mit alkoh. $FeCl_3$ violett. — *Freie Säure*, $C_{11}H_{14}O_4$. Mit konz. H_2SO_4 bei Raumtemp., auf Eis gießen, aus Dicarbonatlsng. umfällen. Nadeln aus verd. Eg., Zers. 150—160°, kratzend schmeckend, hustenreizend. Mit alkoh. $FeCl_3$ violett, mit Chlorkalk keine Färbung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 1851—52. 8/7. 1931. Königsberg, Univ.)

LINDENBAUM.

Charles Dufraise und Raymond Buret, *Untersuchungen über die dissoziierbaren organischen Oxyde: ein Dimethoxyrubren*. (Vgl. C. 1931. I. 96 u. früher.) Vff. haben ein gutes Verf. für die Darst. des *p*-Methoxyphenylacetylens, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C:CH$, ausgearbeitet u. letzteres für die Synthese eines Rubrens mit 2 OCH_3 -Funktionen benutzt. So wurden erhalten: *Diphenyl-[p-methoxyphenyläthynyl]-carbinol*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C:C \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$, F. 67—68°. Entsprechendes Chlorid, F. 137—138° (bloc). *Dimethoxyrubren*, $C_{32}H_{26}(OCH_3)_2 + \frac{1}{2} C_6H_6$, F. 238—239°, benzolfrei F. 244—245°. — Nebenbei dargestellt: *Methyl- u. Äthyläther* obigen Carbinols, FF. 119—120 u. 104—105°. *Diphenyl-[p-methoxybenzoyl]-äthynlen*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH:C(C_6H_5)_2$, F. 104—105°. — Dimethoxyrubren ist den anderen Rubrenen, besonders dem einfachen, äußerst ähnlich, bildet rubinrote Krystalle, gibt orangene, stark fluoreszierende Lsgg., absorbiert das Licht wie Rubren (Kurven im Original) u. liefert schließlich, in Ggw. von O bestrahlt, ein *dissoziierbares Oxyd*, $C_{42}H_{26}(OCH_3)_2O_2$, C_6H_6 . 0,2680 g des letzteren gaben 4,80 ccm Gas, 0,0265 g Lösungsm. u. 0,2336 g Rückstand. Das Gas enthielt 93% O, Rest CO_2 . Demnach waren 52% der berechneten O-Menge abdissoziiert. Zweifellos werden die OCH_3 -Gruppen bei der hohen Temp. oxydiert. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1389—91. 1/6. 1931.)

LINDENBAUM.

Alfred Winterstein, *Untersuchungen in der Saponinreihe*. I. *Über das Saponin der Rostkastanien*. Über dieses Saponin (*Ascicin*) u. sein Aglykon vgl. VAN DER HAAR (C. 1924. I. 1806. 1926. I. 2707). Das Saponin liefert, mit verschiedenen Agenzien hydrolysiert, verschiedene Sapogenine. Auffallend ist seine Spaltbarkeit durch H_2O_2 zu einem *Prosapogenin A*, welches aus seiner wss. Lsg. durch Mineralsäuren gefällt wird. Durch verd. H_2SO_4 wird das Saponin zu einem Prosapogeningemisch hydrolysiert, welches Glykuron- oder Galakturonsäurereste enthält u. daher sauer ist. Es konnte daraus ein kristallisierendes *Prosapogenin B* abgeschieden werden, welchem auf Grund eines Bromderiv. u. des Ergebnisses der schwer verlaufenden sauren Hydrolyse die vorläufige Formel $C_{53}H_{88}O_{27}$ zugeschrieben wird. Die Hydrolyse ergab nämlich ca. 50% eines Aglykons, welches auf Grund eines Bromderiv. das Mol.-Gew. 580—590 besitzt. Daher kann die dem *Ascigenin* von VAN DER HAAR (l. c.) erteilte Formel $C_{21}H_{36}O_4$ nicht richtig sein. Wahrscheinlich ist Formel $C_{35}H_{58}O_7$ mit 5 OH (nach ZEREWITINOW) u. einer Estergruppe. Wird nämlich *Ascigenin* mit 38% ig. alkoh. HCl gekocht, so bildet sich *Tiglinsäureester*. Je nachdem die Tiglinsäure als solche vorliegt oder aus α -Methyl- β -oxybuttersäure durch H_2O -Abspaltung entsteht, kann also obige Formel nach $C_{30}H_{46}(OH)_5[O \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_3]$ oder $C_{30}H_{45}(OH)_4[O \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_3]$ aufgel. werden. Durch alkoh. KOH läßt sich die Tiglinsäure äußerst schwer abspalten. Nimmt man ferner im *Ascigenin* eine Doppelbindung an, deren Nachweis durch Hydrierung allerdings noch nicht gelungen ist, so wäre es aus 5 Ringen aufgebaut. Es dürfte dem Jegosapogenin verwandt sein. — *Ascicin* hämolysiert stärker, als bisher angenommen, nämlich eine 1% ig. Blutkörperchenaufschwemmung in Verdünnung von 1 : 50 000 vollständig, von 1 : 100 000 partiell. Bromiertes *Ascicin* hämolysiert nicht mehr u. ist auch für Fische viel ungiftiger als *Ascicin* selbst.

Versuche. Gewinnung des *Rohsaponins* durch Entfetten der Samen mit Bzl. u. Extrahieren mit 90% ig. A. Braun, honigartig, 15,5% W. enthaltend. Menge der Begleitstoffe ca. 50%. Ausbeute an Saponin ca. 12%₀. — Darst. von reinem Saponin durch Entfetten der Samen mit Ä., Ausziehen mit 80% ig. A. u. Behandeln des honigartigen Prod. mit wasserfreiem Aceton, bis es körnig wurde. Weitere Reinigung durch Dialysieren der wss. Lsg., Einengen im Vakuum u. Behandeln mit Aceton. — *Bromsaponin*. Rohsaponin in absol. A. bromiert, von Schmierem abgessene Lsg. in Ä.-Pae. (1 : 1) gegossen. Hellbraun. — *Prosapogenin A*. Rohsaponin in W. mit 30% ig. H_2O_2 versetzt, nach 8 Wochen mit verd. H_2SO_4 gefällt, mit A. gewaschen. Hellgelbe Flocken, aus der wss. Lsg. mit Essigsäure nicht fällbar. — *Prosapogenin B*, $C_{53}H_{88}O_{27}$. Entsteht durch Bakterienwrkg. beim Stehen der wss. Lsg. des Rohsaponins an der Luft; nach 6 Wochen völlige Spaltung. Schneller durch Erhitzen des Rohsaponins mit 5% ig. H_2SO_4 auf 90° (30 Min.) oder mit 5% ig. HCl auf 80° (5 Min.), Zusetzen des gleichen

Vol. W. u. Kühlen auf 0°. Ausbeute 18%. Weitere Reinigung über das Na-Salz, dann aus A. + Ä. vgl. Original. Nadelchen, F. 220—230° (korr., Zers.), ll. in verd. A., unl. in Ä., Bzl. Beim Erhitzen dest. ein hellgelbes Öl ab, einen schwarzen, von Zucker herührenden Rückstand hinterlassend. — *Bromderiv.* In A., mit W. gefällt. Bei 160° dunkelbraun, F. 220° (Zers.). Enthält ca. 12% Br, entsprechend einem Mol.-Gew. von ca. 1200. Es müssen 2Br eingetreten sein. — *Ascigenin*, C₃₅H₅₈O₇. Durch 40-std. Kochen des Prosapogenins mit 5% H₂SO₄ enthaltendem 60%ig. A. u. Entfärben mit Carboraffin. Rohprod. in alkoh. NaOH gel., mit W. gefällt, getrockneten Nd. mit Chlf.-A. (10:1) extrahiert. Nadelbüschel (rhomb. Prismen) aus sd. CH₃OH-Chlf., dann Chlf.-A., 85%ig. A. u. absol. CH₃OH, F. 309° (korr.), [α]_D¹⁷ = +26,8° in A. — *Bromderiv.*, C₃₅H₅₇O₇Br. In A., mit W. gefällt. Aus verd. A. u. Chlf., F. 196—197° (korr.). (Ztschr. physiol. Chem. 199. 25—37. 26/6. 1931.)

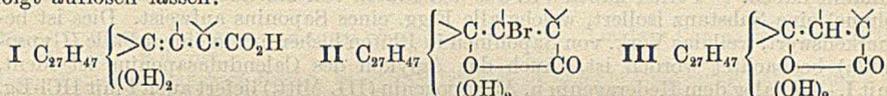
LINDENBAUM.

Alfred Winterstein und Jean Meyer, *Untersuchungen in der Saponinreihe*. II. *Über das Saponin der Seifennüsse*. (I. vgl. vorst. Ref.) Über dieses Saponin u. sein Sapogenin, *Hederagenin* (I), vgl. JACOBS u. Mitarbeiter (C. 1930. II. 3776 u. früher) u. VAN DER HAAR (C. 1925. II. 571). Nach BLAU (Ztschr. physiol. Chem. 75 [1911]. 410) soll das Sapogenin aus *Sapindus Mukorossi* Formel C₁₈H₂₈O₃ besitzen. Vff. haben jedoch festgestellt, daß dieses Sapogenin mit I ident. ist. Die Saponine des Efeus u. der Sapindusarten enthalten also dasselbe Sapogenin. Sapindussaponin ist leicht hydrolysierbar u. wird wie Kastaniensaponin (vorst. Ref.) durch H₂O₂ zu einem amorphen Prosapogenin gespalten, dessen Mol.-Gew. aus einem Bromderiv. zu ca. 1150 ermittelt wurde. — I besitzt Formel C₃₁H₅₀O₄, welche nach C₃₀H₄₇(OH)₂(CO₂H) aufzulösen ist. I liefert ein völlig neutrales *Bromderiv.*, welches durch alkoh. KOH in eine saure Br-freie Verb. übergeführt wird. Auch mit Ameisensäure gibt I eine neutrale Verb. Beim Erhitzen spaltet I CO₂ ab unter Bldg. einer Verb. C₃₀H₅₀O₂, welche dieselbe Bruttoformel wie Betulin besitzt u. diesem auch ähnlich ist; sie dürfte den pflanzlichen Sterinen nahe stehen. Bei längerem Erhitzen spaltet I außer CO₂ auch CH₂O ab. Die Angabe von WINTERSTEIN u. MAXIM (Helv. chim. Acta 2 [1919]. 195), wonach I mit HNO₃ ein Dinitronaphthalin liefern soll, haben Vff. nicht bestätigen können. — Die hämolyt. Wrkg. des Sapindussaponins entspricht etwa der des Kastaniensaponins, aber es wirkt erheblich schneller. Auch das Prosapogenin wirkt hämolyt., während die Bromderiv. beider unwirksam sind. Das K-Salz von I wirkt auf Fische schnell tödlich.

Versuche. *Hederagenin*, C₃₁H₅₀O₄ (I). Schalen der Nüsse 5 Stdn. mit 60%ig. A. gekocht, Lsg. mit Carboraffin entfärbt, Filtrat mit H₂SO₄ bis zur Konz. 5% versetzt, 4 Stdn. gekocht, bei 50° abgesaugt. Prod. in 70%ig. A. mit KOH gel., entfärbt, sd. mit 1%ig. alkoh. HCl gefärbt. Ausbeute 4,5%. Aus A., F. 327—329° (korr.). Das Na-, K-, Rb- u. Cs-Salz (lange, seidige Nadeln) wurden analysiert. — *Bromderiv.*, C₃₁H₄₉O₄Br. In CH₃OH unter Kühlung, in W. gegossen. Aus A., F. 226—228°, nicht titrierbar. Enthält 2 akt. OH. Mit konz. H₂SO₄ grün, blutrot, braunviolett. Nach SALKOWSKI: Chlf. farblos, H₂SO₄ grün, weinrot, violettrot, grüne Fluorescenz. Nach LIEBERMANN-BURCHARD: Chlf. farblos, H₂SO₄ braunrot. — Verb. C₃₁H₅₀O₅. Voriges 4 Stdn. mit n. alkoh. KOH gekocht, mit Säure gefällt. F. 338°, leichter l. als I. — Verb. C₃₃H₅₀O₆. I mit wasserfreier H·CO₂H 4 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, 4 Stdn. gekocht, in W. gegossen, Prod. mit Aceton angerührt. Nadelchen aus A., F. 258—259°. Enthält kein akt. OH. Liefert mit sd. Alkali eine ebenfalls neutrale krystallisierte Verb. von F. 354°. — Verb. C₃₀H₅₀O₂. I im Hochvakuum auf ca. 300° erhitzt, Prod. mit sd. Chlf. ausgezogen, Lsg. mit NaOH gewaschen usw. Nadelchen aus Chlf., F. 275—277° (korr.). Enthält 2 akt. OH. (Ztschr. physiol. Chem. 199. 37—46. 26/6. 1931.) LB.

Alfred Winterstein und Willy Wiegand, *Untersuchungen in der Saponinreihe*. III. *Methode zum Nachweis einer Doppelbindung in Sapogeninen*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die weitere Unters. der im vorst. Ref. beschriebenen neutralen Prodd., welche das *Hederagenin* (I) mit Br u. H·CO₂H liefert, hat ergeben, daß I nicht, wie bisher angenommen, eine gesätt. hexacycl., sondern eine ungesätt. pentacycl. Säure ist. Die Doppelbindung ist allerdings reaktionsträge. — *Bromhederagenin* (II) enthält 2 akt. H-Atome; bildet ein *Diacetylderiv.*; liefert mit Aceton (+ ZnCl₂) ein Kondensationsprod. [Blättchen aus Ä., F. 172° (Zers.)], welches bei mehrfachem Umkrystallisieren aus A. in II zurückgeht; wird durch 2 Moll. Lauge in eine neue bromfreie Säure von F. 338° umgewandelt (vorst. Ref.); liefert mit Zn-Staub in sd. Eg. *Diacetylhederagenin* (F. 160—165°), mit Zn-Staub in sd. Aceton oder mit amalgamiertem Al in sd. A. I selbst; läßt sich mit Lauge auch in der Hitze nicht titrieren; ist beständig gegen sd.

Pyridin oder Chinolin. II muß daher einen Lactonring enthalten; es entspricht völlig den BOUGAULTSchen Jodlactonen, u. seine Bldg. verläuft schemat. so: $I + Br_2 + H_2O = II + HBr + H_2O$. Sehr wenig W. genügt, weil es immer zurückgebildet wird. In wasserfreier Lösungsm. verläuft die Rk. sehr langsam. — Wichtig ist ferner, daß I unter der Wrkg. von Säuren zu einer ebenfalls neutralen Verb., *Hederageninlacton* (III), isomerisiert wird; mit konz. HCl entsteht III selbst, mit H Hal-Eg. sein *Diacetylderiv.*, mit H·CO₂H sein *Diformylderiv.* (dieses vgl. vorst. Ref.). III ist auch in der Hitze nicht titrierbar u. wird durch 48-std. Kochen mit alkoh. C₂H₅ONa zu einer Oxyssäure aufgespalten, deren Na-Salz aus 70%ig. alkal. CH₃OH in Nadeln krystallisiert, aber mit Säuren III zurückliefert. — Die Umlagerung ungesätt. Säuren in ihre Lactone tritt bekanntlich ein, wenn die Doppelbindung die β,γ- oder γ,δ-Stellung einnimmt, u. nur unter besonderen Bedingungen auch bei entfernterer Doppelbindung unter Wanderung dieser. Letzteres ist im vorliegenden Falle wenig wahrscheinlich, weil II, welches nur aus einer β,γ- oder γ,δ-ungesätt. Säure hervorgehen kann, unter mildesten Bedingungen in I zurückverwandelt wird. II u. III dürften prinzipiell die gleiche Konst. besitzen. Überführung von II in III ist noch nicht gelungen; mit katalyt. erregtem H entsteht I. Ebensovienig konnte die Doppelbindung in I oder seinem Methylester durch Hydrierung nachgewiesen werden, wohl aber im decarboxylierten I (vgl. drittächst. Ref.). Der Methylester von I wird durch Na in sd. A. nicht reduziert, sondern nur teilweise zu I verseift. Daß I nur eine Doppelbindung enthält, folgt daraus, daß II u. III mit C(NO₂)₄ keine Gelbfärbung mehr geben. — I ist folglich eine β,γ- oder γ,δ-ungesätt. Säure. Im Falle β,γ würden sich die Formeln I, II u. III wie folgt auflösen lassen:



Das von KARRER u. Mitarbeitern (C. 1924. II. 988) beschriebene Albsapin scheint Acetylalbsapogeninlacton zu sein. Mit Br liefert Albsapogenin, wie I, ein neutrales Bromderiv. Es enthält CO₂H u. Doppelbindung wahrscheinlich in derselben Stellung wie I u. wäre dann tetracycl. Auch Quillajasapogenin (WINDAUS u. Mitarbeiter, C. 1927. I. 900) ist in ein Lacton überführbar, wäre also tetracycl. u. könnte mit Siterin verwandt sein.

Versuche. *Diacetylhederageninbromlacton*, C₃₅H₅₃O₆Br. Aus II mit Acetanhydrid u. Na-Acetat in sd. Chlf. Nadeln aus Aceton u. A., F. 235° (korr., Zers.). — *Hederageninlacton*, C₃₁H₅₀O₄ (III). I in 90%ig. A. mit verd. NaOH gel., in viel konz. HCl eingerührt, 5 Tage geschüttelt, Prod. säurefrei gewaschen, getrocknet, mit Chlf. ausgekocht, entfärbte Lsg. mit Soda gewaschen u. eingengt. Platten, F. 354°. — *Diacetylderiv.*, C₃₅H₅₄O₆. 1. Durch Schütteln von I mit 20 Vol.-%ig. H₂SO₄-Eg. 2. Besser I in bei 10° gesätt. HBr-Eg. eingetragen, nach 3 Tagen mit W. gefällt, gewaschenen Nd. in A. entfärbt, eingengt. Nadeln aus verd. A., F. 244°. Wird durch alkoh. KOH zu III verseift. (Ztschr. physiol. Chem. 199. 46—56. 26/6. 1931.) LB.

Alfred Winterstein und Walter Hämmerle, *Untersuchungen in der Saponinreihe*. IV. *Über ein Sapogenin aus Viscum album*. (III. vgl. vorst. Ref.) Dieses Sapogenin soll nach VAN ITALIE (Pharmac. Weekbl. 55 [1918]. 701) bei 280° schm. u. mit Urson ident. sein. Vff. fanden jedoch, daß die Verb. nach gründlicher Reinigung bei 306—308° schm. u. mit dem Zuckerrübensapogenin u. also auch mit Oleanol u. Caryophyllin ident. ist (vgl. VAN DER HAAR, C. 1928. I. 526. 527). Nach dem Vorschlag von VAN DER HAAR (C. 1924. II. 476) wählen Vff. für das Sapogenin den Namen *Oleanolsäure* (I). Die Auffassung von DODGE (C. 1930. II. 410), wonach I ein Oxylacton C₃₀H₄₈O₃ sein soll, ist zu verwerfen. REHORST (C. 1929. I. 2059) nimmt C₃₁H₄₈O₃, VAN DER HAAR C₃₁H₅₀O₃ = C₃₀H₄₈(OH)(CO₂H) an. Vff. schließen sich der letzteren Auffassung an. Denn I enthält 2 akt. H-Atome, das *Acetylderiv.* noch 1 solches; I spaltet beim Erhitzen über den F. 1 Mol. CO₂ ab u. verhält sich bei der Acetylierung, wie VAN DER HAAR angibt. Nach der Gelbfärbung mit C(NO₂)₄ ist mindestens eine Doppelbindung vorhanden. Ferner verhält sich I gegen Br genau wie Hederagenin (vorst. Ref.) u. liefert ein neutrales *Bromderiv.*, welches durch Zn u. Eg. in I zurückverwandelt wird u. mit C(NO₂)₄ keine Färbung mehr gibt. Damit ist in I wenigstens indirekt eine Doppelbindung nachgewiesen. I ist also einfach ungesätt. u. pentacycl.

Versuche. *Oleanolsäure*, C₃₁H₅₀O₃ (I). Blätter mit Ä. extrahiert, Lsg. mit

sehr verd. natronalkal. A. ausgezogen, Auszug entfärbt, mit HCl gefällt, Nd. in Ä. aufgenommen, nochmals über das Na-Salz gereinigt. Nadelchen mit 1 C₂H₅OH aus absol. A., F. 306—309° (korr.), $[\alpha]_D^{18} = +76,1^{\circ}$ in Chlf., $K_8 = 3 \cdot 10^{-7}$. — *Acetylderiv.*, C₃₃H₅₂O₄. I in Aceton mit Acetanhydrid u. Na-Acetat 3 Stdn. erhitzt. Die Acetanhydridverb. (VAN DER HAAR) zeigte F. 212° (aus Acetanhydrid), dann wieder fest u. F. 306—310°. Mit Acetylchlorid entsteht gleich das hochschm. Prod. Dieses lieferte aus CH₃OH (mehrmals) die n. Verb., F. 258—260° (korr.), $[\alpha]_D^{18} = +72,8^{\circ}$ in Chlf., glatt titrierbar. Die Acetanhydridverb. lieferte mit CH₂MgJ kein CH₄. — *Oleanolsäuremethylester*, C₃₂H₅₂O₃. Mit CH₂N₂ in Ä. Aus CH₃OH, F. 196—198° (korr.), sehr schwer verseifbar. — *Oleanolsäurebromlacton*, C₃₁H₄₉O₃Br. I in CH₃OH mit 1 Br₂ in CCl₄ versetzt, mit Ä. verd., mit W., dann Barytflsg. gewaschen u. eingeengt. Nadelchen aus CH₃OH oder A., F. 242,2—242,4° (korr.) (bei 232° eingetaucht). Enthält nur noch 1 akt. H-Atom. — I spaltete, mit konz. H₂SO₄ 15 Min. auf 110—120° erhitzt, 75% von 1 Mol. CO ab. (Ztschr. physiol. Chem. 199. 56—64. 26/6. 1931.) LINDENBAUM.

Alfred Winterstein und Gertrud Stein, *Untersuchungen in der Saponinreihe. V. Über das Guajacsaponin und ein Saponin aus Calendula officinalis.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Vor kurzem haben WEDEKIND u. SCHICKE (C. 1931. I. 2490) das *Guajacsaponin* kristallisiert erhalten. Das Saponin ist schwer hydrolysierbar. Genannte Autoren mußten daher ihr Aglykon, welches wohl noch Prosapogenin enthalten hat, über das Acetylderiv. reinigen. Vff. haben die Hydrolyse verbessert u. das Aglykon direkt kristallisiert erhalten. Dieses hat sich mit der *Oleanolsäure* (I) (vorst. Ref.) als ident. erwiesen, was übrigens inzwischen auch WEDEKIND u. SCHICKE (C. 1931. II. 722) erkannt haben. — Ferner haben Vff. aus den Blüten von *Calendula officinalis* (Ringelblume) eine Substanz isoliert, welche alle Eigg. eines Saponins aufweist. Dies ist bemerkenswert, weil das Vork. von Saponinen in Blüten bisher nur in einem Falle (*Gypsophila*) beobachtet worden ist. Auch das Aglykon des *Calendulasaponins* ist ident. mit I. — Analog dem *Hederagenin* u. *Albapogenin* (III. Mitt.) liefert auch I mit HCl-Eg. ein gesätt. *Acetylacton*, welches mit C(NO₂)₄ keine Färbung mehr gibt. Auch das acetylfreie Lacton wurde dargestellt. — Als Bruttoformel von I geben die verschiedenen Autoren C₃₁H₄₈O₃, C₃₀H₄₈O₃ u. C₃₁H₅₀O₃ an. Vff. bevorzugen letztere. Denn Formel C₃₁H₅₀O₃ für *Hederagenin* steht fest (vgl. II. u. III. Mitt.); das um CO₂ ärmere *Betulin* u. auch *Hederabetulin* (nachst. Ref.) besitzen Formel C₃₀H₄₈(OH)₂, sind also wohl 2-wertige Triterpenalkohole u. stehen vermutlich in naher Beziehung zu den *Amyrinen*, *Stigmasterin* u. der decarboxylierten I. Auch die Analysen von I u. ihren Deriv. sprechen für C₃₁H₅₀O₃.

Versuche. I aus *Guajacsaponin*: 50 g in 250 ccm 70%ig. CH₃OH mit 20 ccm 50%ig. H₂SO₄ 2 Stdn. gekocht, Prosapogenin abgesaugt (Rest aus der Mutterlauge), in 500 ccm Aceton mit 50 ccm konz. HCl 3 Stdn. gekocht, mit W. verd., ausgeäthert, äth. Lsg. mit n. NaOH ausgezogen, in W. fast unl. Na-Salz in Aceton-A. (1:1) mit HCl zerlegt u. eingeengt. — *Calendulasaponin*. Mit Ä. extrahierte Blüten mit 90%ig. CH₃OH über Nacht stehen gelassen, abgepreßt, mit Ä. gefällt, aus A. + Ä. umgefällt u. dialysiert. — I aus *Calendulablüten*: Diese mit Ä. vom Farbstoff befreit, mit 60%ig. CH₃OH 3 Stdn. auf 60° erwärmt, abgepreßt, H₂SO₄ bis zur Konz. 7% zugesetzt, 3 Stdn. gekocht, im Eisschrank stehen gelassen, entfärbtes Prosapogenin wie oben gespalten. — I zeigt $[\alpha]_D^{18} = +76,5^{\circ}$ in Chlf. *Acetylderiv.*, F. 259—264° (korr.), $[\alpha]_D^{18} = +70,5^{\circ}$ in Chlf. — *Methylester*, $[\alpha]_D^{18} = +73,5^{\circ}$ in Chlf. *Acetylderiv.*, C₃₁H₅₁O₄, aus absol. A., F. 218—220° (korr.), $[\alpha]_D^{19} = +67,0^{\circ}$ in Chlf. — *Bromlacton*, $[\alpha]_D^{19} = +63,5^{\circ}$ in Chlf. — *Acetyloleanolsäurelacton*, C₃₃H₅₂O₄. Durch 15-std. Kochen von I in Eg. mit konz. HCl. Krystalle aus Chlf.-CH₃OH, F. 354—355° (korr.), $[\alpha]_D^{19} = +22,5^{\circ}$ in Chlf. — *Oleanolsäurelacton*, C₃₁H₅₀O₃. Durch 6-std. Kochen des vorigen mit 10%ig. methylalkoh. KOH u. Aceton (1:1). Aus Aceton-CH₃OH, F. 338—342° (korr.), $[\alpha]_D^{19} = +10,8^{\circ}$ in Chlf. (Ztschr. physiol. Chem. 199. 64—74. 26/6. 1931.) LINDENB.

Alfred Winterstein und Gertrud Stein, *Untersuchungen in der Saponinreihe. VI. Katalytische Hydrierung der Doppelbindung im Hederagenin.* (V. vgl. vorst. Ref.) Nachdem durch die Bldg. von Lactonen u. das Verh. gegen C(NO₂)₄ auf indirektem Wege bewiesen war, daß *Hederagenin* eine Doppelbindung enthält (III. Mitt.), haben sich Vff. um den direkten Nachweis derselben bemüht. Nach dem negativen Verlauf der Hydrierung war anzunehmen, daß die Addition von O mittels Benzopersäure sehr träge verlaufen würde. Tatsächlich nahm *Diacetylhederagenin* erst in 200 Stdn. 0,93 O auf (in Chlf.). *Oleanolsäure* reagiert etwas schneller; der *Methylester* nahm in 93 Stdn. 0,77 O auf. Durch den positiven Verlauf der Benzopersäurerk. wird die Auffassung,

daß im Hederagenin die Doppelbindung in β, γ oder γ, δ zum CO_2H liegt, gestützt, da in α, β liegende Doppelbindungen nach BÖESEKEN (C. 1927. I. 725) nicht mit Benzopersäure reagieren. Die Rk.-Fähigkeit der Doppelbindung scheint durch das CO_2H gehemmt zu werden. — Vff. bezeichnen das mit Betulin isomere decarboxylierte Hederagenin (II. Mitt.) als *Hederabetulin*. *Diacetylbetulin*, F. 219—220° (korr.), wird nach VESTERBERG (C. 1927. II. 941) leicht hydriert, was Vff. bestätigt haben (in Eg. mit PtO_2); sie fanden für *Diacetyldihydrobetulin* F. 255° (korr.). Ferner nimmt *Diacetylbetulin* aus Benzopersäure in 15 Stdn. glatt 1 O auf. Ebenso schnell verläuft die O-Aufnahme beim *Diacetylhederabetulin*, also 12—15-mal schneller als beim *Diacetylhederagenin*. Die Hydrierung verläuft etwas langsamer, aber doch relativ leicht: 1 g *Diacetylhederabetulin* nimmt in Eg. + 0,3 g PtO_2 in ca. 8 Stdn. 1 H_2 auf. Die Doppelbindung des Hederagenins wird also nach Eliminierung des CO_2H reaktionsfähig. Betulin u. Hederabetulin sind nahe verwandt, aber nicht ident.

Versuche. *Hederabetulin*, F. 276—278° (korr.), $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +56,1^\circ$ in Chlf. — *Diacetylderiv.*, $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_4$. Mit sd. Acetanhydrid. Aus CH_3OH , F. 190° (korr.), $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +67,6^\circ$ in Chlf. — *Diacetyldihydrohederabetulin*, $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{O}_4$, Nadeln aus CH_3OH , F. 131 bis 132° (korr.), $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +42,2^\circ$ in Chlf., leichter l. in Eg., schwerer l. in CH_3OH als voriges. Keine Färbung mit $\text{C}(\text{NO}_2)_4$. LIEBERMANN-BURCHARDSche Rk. negativ. — *Dihydrohederabetulin*, $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_2$. Durch 6-std. Kochen des vorigen mit 10%ig. alkoh. KOH u. Aceton. Blättchen aus CH_3OH , F. 235—239° (korr.), $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +17,7^\circ$ in Chlf. (Ztschr. physiol. Chem. 199. 75—80. 26/6. 1931. Zürich, Techn. Hochsch., u. Heidelberg, Kaiser Wilh.-Inst. f. med. Forsch.)
LINDENBAUM.

Harry L. Fisher, Laboratory manual of organic chemistry. London: Chapman & Hall 1931. 8°. 13 s. 6 d. net.

Ingo Waldemar Dagobert Hackh, Structure symbols of organic compounds: an adjunct to text books of organic chemistry for students and teachers. Philadelphia: Blakiston's 1931. (147 S.) 12°. \$ 2.50.

E. Biochemie.

E. Merker, *Die Fluoreszenz der von Pflanzen und Tieren bewohnten Gewässer und ihre verminderte Lichtdurchlässigkeit*. Von Tieren u. Pflanzen bewohntes W., insbesondere aus Aquarien, Tümpeln, Teichen zeigt bei Bestrahlung mit dunklem, ultravioletten Licht (366—313 $\text{m}\mu$) Fluoreszenz unter entsprechender Lichtschwächung. Die erregenden Stoffe gehen durch prakt. keimdichte Filter hindurch, ihre Natur ist bei Pflanzen noch unklar, bei Tieren handelt es sich zum Teil um Ausscheidungsstoffe aus den Nierenorganen. Aus absterbenden Pflanzenkörpern gehen Stoffe in das W. über, welche die Fluoreszenzerscheinungen vorübergehend verdecken u. verändern. (Naturwiss. 19. 433—35. 22/5. 1931. Biolog. Station Lunz a. S. u. Zoolog. Institut Gießen.)
MANZ.

Marian Irwin, *Über die in Nitella eindringende Farbstoffart aus Kresylblau*. Der Farbstoff dringt nicht in Salzform, sondern als Base ein, wobei unentschieden bleibt, ob undissoziiert oder als Ionenpaar. — Der Farbstoff ist spektrophotometr. mit Kresylblau ident., sollte aber als Kresylblau X bezeichnet werden, da er von anderen Autoren auf Grund von Oxydationsreduktions-Potentialmessungen als ein Zers.-Prod. von Kresylblau angesehen wird. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 28. 329—31. 1930.)
NORD.

Mario Betti, *Problemi ed aspetti della chimica della materia vivente*. Bologna: N. Zanichelli 1930. (38 S.) 8°. L. 10.—.

E₂. Pflanzenchemie.

—, *Hevea-Saatöl, ein Nebenprodukt von wachsender Bedeutung*. Der Kern enthält ca. 45% Öl, welches frei von festen Fettsäuren u. von gelblicher Farbe ist. Die Analyse ergibt gesätt. Fettsäuren 14% (Stearinsäure), Ölsäure 32,6%, Linolsäure 50,9% u. Linolensäure 2,5%. Das spezif. Gewicht ist 0,924—0,932, die SZ. 10,7—56,4, VZ. 185 bis 193, JZ. 121—143. Das Öl ist für die Seifenfabrikation zu verwenden, dagegen für Gummi- u. Linoleumindustrie nicht zu empfehlen. (India Rubber World 83. Nr. 3 73. 1930.)
ALBU.

Marjorie B. Moore und **Edmond E. Moore**, *Studien über Pollen und Pollenextrakt*. VII. Mitt. *Ein Glucosid aus einigen Graspollen*. (Vgl. C. 1931. II. 71.) Das Auftreten von Glucosiden in Pollen ist schon von HEYL (Journ. Amer. chem. Soc. 41 [1919]. 1285) u. von FUKUDA (C. 1928. I. 2100. II. 1339) festgestellt worden. Vff. haben aus *Dactylis glomerata* u. aus Phleum pratense ein Glucosid isoliert, dem sie den Namen *Dactylin* geben. Es wird die Formel $C_{23}H_{28}O_{15}$ vorgeschlagen, vor allem, weil diese die gefundene Menge (40,16 u. 40,25% des Ausgangsmaterials) des neben 2 Moll. eines C_6 -Zuckers — der offenbar Glucosazon gibt — bei der sauren Hydrolyse entstehenden Arglukons erklärt. Dieses schmilzt bei 298—300° (Zers.) u. gibt mit Mg u. Eg. eine Farbrk., die es zu den Oxyflavonen gehörig erscheinen läßt (vgl. SHIBATA u. KASWAGI, Journ. Amer. chem. Soc. 41 [1919]. 208). Von Emulsin wird *Dactylin* nicht zersetzt, ist also kein β -Glucosid. Der F. des *Dactylin* liegt bei 183—185°, u. ist in Pyridin ll., mit dem es eine bei 261—263° (Zers.) schmelzende Verb. gibt. In alkal. W. ($p_H = 8,4$) löst sich *Dactylin* gelb. — Das allmähliche Ausfallen des *Dactylins* aus dem wss. Pollenextrakt u. die Verhinderung des Ausfalls durch Glycerin, in dem *Dactylin* an sich unl. ist, macht wahrscheinlich, daß es erst allmählich durch enzymat. Vorgänge in dem wss. Extrakt gebildet wird. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2744—46. Juli 1931. North Chicago, Illinois, Swan-Myers Division of Abbott Lab.)

BERGMANN.

M. R. Miller, *Die Giftigkeit von Corydalis caseana*. Aus den oberird. Teilen von *Corydalis caseana* wurden 1,1 u. 1,9% der Trockensubstanz an Rohalkaloid isoliert. Dessen tödliche Dosis für Ratten betrug 7,6 mg = 24,4 g frischer Pflanze auf 1 kg Lebendgewicht. Anscheinend sind mehrere Alkaloide vorhanden, darunter eins mit dem F. 199°. (Journ. agricult. Res. 42. 239—42. 15/2. 1931. Nevada, Agricult. Experiment. Station.)

HERTER.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

M. Padoa und **A. Spada**, *Untersuchungen über die Funktion der Alkaloide in den Pflanzen. Enzymatische Aktivität in den Samen*. Keimungsverss. an Gersten-, Lein- u. Ricinus-Samen in Ggw. von Kaffein- oder Strychninnitrat (oder -tartrat)-Lsg. oder in CO-reicher Atmosphäre ergeben in gewissen Fällen eine stimulierende Wrkg. der Alkaloide; CO bewirkt mit Ausnahme des Getreides ein Ausbleiben von Keimung u. Wachstum u. sogar den Tod der Pflanzen. Der Amylasegeh. in Gerstenkörnern, die in Ggw. von Strychnin oder Kaffein gekeimt worden waren, wird bestimmt. Bei Kaffein Abnahme des Amylasegeh., nur bei der verdünntesten Lsg. u. längerer Vers.-Dauer ist der Geh. fast ebenso groß wie bei reinem W.; Strychnin bewirkt in den ersten Tagen eine starke Zunahme der Amylase, später kein großer Unterschied gegen reines W. CO setzt die Amylase-Sekretion stark herab. Auf die Wrkg. schon gebildeter Amylase ist Kaffein u. CO, auf schon gebildete Ricinus-Lipase Strychnin u. Kaffein ohne Einfluß; das bei Ricinussamen, die in Ggw. von Strychnin gekeimt worden waren, beobachtete Ansteigen des Verseifungsvermögens beruht daher auf gesteigerter Sekretion oder Aktivität der Lipase. Ricinintartrat hindert dagegen bei größerer Konz. die verseifende Wrkg. der Ricinuslipase beträchtlich. Die Keimfähigkeit von Ricinussamen wird durch Schalen erheblich vermindert u. bei den geschälten Samen durch Behandlung mit Strychnin bedeutend erhöht. Best. der Ricinuslipase bei Keimungsverss. an geschälten u. ungeschälten Samen bei Ggw. von Strychnin ergibt eine erhebliche Zunahme der Lipase oder ihrer Aktivität, Aktivitätsmaximum in saurer Lsg. nach 5 Tagen; mit Gemischen von Ricinin u. Strychnin Synergismus. Ricinintartrat bewirkt in kleinen Konz. eine Erhöhung der Sekretion der Ricinuslipase. CO u. Alkaloide haben auf verschiedene enzymat. Aktivitäten desselben keimenden Samens einen verschiedenen Einfluß. Die von WILLSTÄTTER u. WALDSCHMIDT-LEITZ beobachtete Verschiedenheit zwischen der Lipase des ruhenden u. keimenden Samens beruht auf der Ggw. von Aminosäuren infolge synthet. u. proteolyt. Wrkgg. (Giorn. Biol. appl. Ind. chim. 1. 9—29. Febr. 1931. Bologna, R. Scuola Superiore di Chim. Industriale.)

KRÜGER.

A. C. Chibnall und **P. N. Sahai**, *Über den Stoffwechsel des Blattes*. I. *Abgeschnittene und ausgehungerte reife Blätter von Brassica oleracea*. Die Blätter wurden verschiedene lang in W. im Dunkeln aufgestellt. Während dieser Zeit gab der Blattstiel Zucker an die Lamina ab, so daß dort kein Mangel an Kohlehydraten herrschte. Dabei war, trotz der genügenden Menge vorhandener Kohlehydrate, starker Eiweißabbau zu beobachten. Eine Veränderung in der Zus. der Fette ergab sich dabei nicht. Nach

etwa 8 Tagen war das Chlorophyll im Dunkeln fast völlig verschwunden. (Ann. Botany 45. 489—502. Juli 1931. South Kensington, Imperial College of Science and Technology.)

LINSER.

W. O. James, *Studien über die physiologische Bedeutung der Elemente in der Pflanze. II. Das Kalium, seine Verteilung, Wanderung und seine Beziehungen zum Wachstum der Kartoffel.* (I. vgl. Ann. Botany 44. [1930]. 173.) Die Kurve für den Kaligeh. zeigt im Laufe der Vegetationsperiode, bezogen auf das Trockengewicht, weitgehende Parallelität mit dem Wassergeh. u. ebensolche Übereinstimmung mit dem Wachstum. Die relative Wachstumsgröße sinkt bei späteren Entwicklungsstufen schneller ab als der Kaligeh. Das Verhältnis W. zu K beträgt 100:1 oder 0,5, in den reifen Knollen etwas weniger. Das Kalium wird mit dem Transpirationsstrom innerhalb der Pflanze verlagert. (Ann. Botany 45. 425—42. Juli 1931. Univ. of Oxford, Departm. of Botany.)

LINSER.

N. Cholodny, *Zur Physiologie des pflanzlichen Wuchshormons.* Werden auf die Spitzen der Wurzeln unverletzter Maiskeimlinge Koleoptilspitzen von Maiskeimlingen aufgesetzt, so bleiben die Wurzeln im Wachstum zurück u. bilden an den Stellen, an denen die Koleoptilspitzen aufgesetzt waren, Rindenwucherungen, indem die Zellen vertikal verkürzt, radial u. tangential aber verlängert werden. Der Wuchsstoff beeinflusst in erster Linie das Protoplasma. Er beschleunigt das Tempo der Zellentw. u. verkürzt dadurch den Lebenszyklus. Im Zusammenhang mit der „Tumorbldg.“ tritt eine Verkürzung der Streckungszone u. der Region des embryonalen Wachstums auf. Werden die Koleoptilspitzen nicht auf die Wurzelspitzen, sondern etwa 4—5 mm oberhalb der meristem. Zone aufgesetzt, so tritt keine Wachstumshemmung oder Tumorbldg. auf. (Ztschr. wiss. Biol. Abt. E., Planta Arch. wiss. Botanik 14. 207—16. 27/7. 1931.)

LINSER.

O. Stocker, *Über die Assimilationsbedingungen im tropischen Regenwald.* Unters. in Buitenzorg (Java) ergaben, daß die untersuchten Tropenblätter weitgehend der höheren Temp. angepaßt sind. Das Optimum der Assimilation fällt in diese Grade, trotz hoher Temp. sind niedrigere Lichtkompensationspunkte vorhanden. Die Atmung ist gering, der nächtliche Atmungsverlust hält sich in mäßigen Grenzen. Die Anpassung an trop. Temp. führt jedoch zu keiner absoluten Steigerung der Assimilationsleistung, da das Licht nur in beschränktem Maße ausgenutzt werden kann u. der Kohlensäuregeh. gering ist, so daß man tagsüber mehr von Mangel als von Überfluß an CO₂ sprechen muß. Die hohe Stoffproduktion des Tropenwaldes wird also nicht als Folge gesteigerter Assimilationsintensität, sondern mehr als Verlängerung der Vegetationsperiode betrachtet, doch möchte der Vf. nicht verallgemeinern, bevor ein vollständiger Überblick über die Assimilationstypen gewonnen ist. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 49. 267—73. 25/6. 1931.)

LINSER.

Scott V. Eaton, *Einfluß der Veränderung von Tageslänge und Beschneiden der Pflanzen auf die Knöllchenentwicklung und das Wachstum der Sojabohne.* Die Wachstumsintensität u. Knöllchenentw. standen in direktem Verhältnis zur Tageslänge u. zum Beschneiden der Blätter. Abhängigkeit der Knöllchenentw. vom Kohlenhydratgeh., der wieder von der Blattoberfläche abhängig ist. (Botanical Gazette 91. 113—43. April 1931. Chicago, Hull Botanical Laboratory, University.)

W. SCHULTZE.

A. Guilliermond, *Über die Bildungsweise der Anthocyane in der Blüte von Iris germanica.* Junge Blütenknospen führen noch kein Anthocyan. Zunächst erhält man in den Zellen der verschiedenen Blütenorgane Phenolrk. u. intensive Gelbfärbung mit Alkalien, was die Anwesenheit von Oxyflavonolen anzeigt. Diese sind die Vorstufe der Anthocyane, soweit sie nicht als Oxyflavonole in der Zelle liegen bleiben. Sowohl die Oxyflavonole, als auch die Anthocyane können von in der Zelle vorkommenden, kolloidalen Körpern unbekannter Natur adsorbiert werden. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 112—14. 15/7. 1931.)

TAUBÖCK.

Zd. Klan, *Über den Einfluß von Düngemitteln auf den Alkaloidgehalt der Blätter von Hyoscyamus niger L.* (Vgl. C. 1931. II. 72.) Stickstoff u. Phosphor verfrühen die Blütezeit, Kali verspätet sie. Es wird bestätigt, daß Kali den Alkaloidgeh. herabsetzt, während Stickstoff u. Phosphor besonders in Verb. mit Kalk u. Magnesia den Alkaloidgeh. erhöht. Kalkstickstoff hat nur in größerer Menge steigernde Wrkg. Ammonsulfat ist wirkungslos, ebenso Torf u. Stallmist. *Scopolamin* tritt neben *Hyoscyamin* nur in den Blättern jener Pflanzen auf, denen genügend Stickstoff u. Phosphor in Verb. mit Kalk u. Magnesia zugeführt wird. (Heil-Gewürz-Pflanzen 13. 122—30. 20/7. 1931.)

LINSER.

Hans Much, *Über Pflanzen und Pflanzenstoffe*. Verschiedenen Liliaceen u. Iridaceen wird vor u. während der Blüte durch Injektion eine kleine Menge (10 mg) eines Bacillenstammes verabfolgt. Es kamen zur Anwendung: Tuberkelbacillen, Krebszellen u. ein Calmettestamm. Die Pflanzen vertragen die Bakterien gut. Während bei Verss. im Garten die Bakterien abgetötet wurden, blieben sie bei Verss. im Zimmer am Leben, mit Ausnahme des Calmettestammes. Im Gegensatz zu anderen Extrakten von Blättern töten die Extrakte von Juglansblättern Tuberkelbacillen ab. Diese Wrkg. wird vom Vf. als eine durch „Lipoide u. äther. Öle in einer günstigen Verb.“ verursachte vermutet. Es scheint, daß die Extrakte auch im Tiervers. wirksam sind. (Med. Welt 5. 1092—93. 1/8. 1931.) LINSER.

J. S. Mc Hargue und **R. K. Calfee**, *Einfluß von Mangan, Kupfer und Zink auf das Wachstum und den Metabolismus von Aspergillus flavus und Rhizopus nigricans*. Schnelleres Wachstum von Aspergilluskulturen in einem Medium, welches geringe Mn-, Cu- u. Zn-Mengen enthält. Die Verbindungen der drei Metalle zusammen beeinflussen das Wachstum noch mehr als jede einzelne Komponente. Veränderungen im N- u. Fettgehalt (Ätherextrakt) durch die Zusätze. (Botanical Gazette 91. 183—93. April 1931. Kentucky, Agricultural Experiment Station.) W. SCHULTZE.

János Buchgraber, *Die Anwendung der p-Oxybenzoesäureester zur Sterilisierung von Injektionsflüssigkeiten*. Es wurde die desinfizierende u. sterilhaltende Wrkg. der p-Oxybenzoesäureester (Nipagin-M, Nipazol u. Nipazol-Na) auf Staphylococcus aureus u. auf Luftbakterien untersucht. Die sterilhaltenden u. desinfizierenden Konz. sind: 0,20% von Nipagin-M, 0,05% von Nipazol u. 0,10% von Nipazolnatrium. (Magyar Gyógyyszerész tudományos Társaság Ertesítője 7. 337—42. Juli 1931. Budapest, Hyg. Inst. d. Univ.) SAILER.

B. I. Blankow und **Z. L. Gringot**, *Unterschied in der Gärung der Colityphusgruppe in aeroben und anaeroben Bedingungen*. Auf Agarnährböden, enthaltend Zusätze von Saccharose, Glucose usw. wurden (in geeigneten Reagensgläsern) die Kulturen über die ganze Agaroberfläche ausgestrichen u. so viel Vaselineöl aufgegossen, daß nur die halbe Oberfläche vom Öl bedeckt war, so daß die Hälfte des Ausstrichs sich in fakultativ-anaeroben, die andere Hälfte in aeroben Bedingungen befand. Von *B. coli* wurden Lactose u. Maltose nur unter Öl angegriffen, während Glucose u. Galaktose sowohl in aeroben wie in anaeroben Bedingungen gegoren hat. Für *B. typhi* abd. ist folgendes Verh. charakterist. Saccharose u. Lactose wird nicht angegriffen, Maltose u. Mannit nur in anaeroben, Glucose u. Galaktose in aeroben u. anaeroben Bedingungen. *B. paratyphi*-Stämme A u. B. verhielten sich sowohl unter sich wie von *B. typhi* völlig verschieden. (Mikrobiolog. Journ. [russ.: Mikrobiologitscheskij Surnal] 9. 248—51. 1929. Sep.) SCHÖNFELD.

George Gordon Pohlman, *Veränderungen, die an N-Verbindungen durch Rhizobium meliloti und Rhizobium japonicum hervorgerufen werden*. Es wird das Verhältnis der beiden Arten gegenüber verschiedenen N-Verbindungen untersucht, wobei Unterschiede in der NH₃-Entwicklung aus Glykokoll, Alanin, Asparagin u. Harnstoff gefunden werden. Das Vorkommen solcher abbaufähigen Stoffe in den Pflanzensäften der Leguminosen läßt noch keine Schlüsse auf die Art der N-Festlegung durch Bakterien zu. (Soil Science 31. 385—406. Mai 1931. Java State College of Agriculture and Mechanic Arts.) W. SCHULTZE.

Marjorie Giffen Mac Farlane, *Gärung durch Hefepreparate*. I. Die Wirkung von Monojodacetat auf die Vergärung von Hexosediphosphat. II. Die Wirkung auf die Induktionszeit von Zymn. Die bekannte Vergärung von Hexosediphosphat in Ggw. von Co-Enzym u. Arsenat wird durch Monojodacetat verhindert. — Die Veresterung von Zucker durch Hefe wird von Monojodacetat verhindert. — Arsenat beschleunigt nicht die Hefegärung in Ggw. von Monojodacetat. — Die Freisetzung von anorgan. Phosphat während der Induktionszeit der Zymingärung wird nicht durch Arsenat beschleunigt, womit gezeigt ist, daß dieses Phosphat nicht bei Vergärung von Hexosediphosphat auftritt. (Biochemical Journ. 25. 822—28. 1931. London, Lister Inst.) HESSE.

Virgilio Bolcato, *Einfluß der vorherigen Ansäuerung des Mediums mit einigen Säuren auf die Milchsäure-Essigsäuregärung*. (Vgl. C. 1931. I. 2890). Zusatz von Ameisensäure, Buttersäure, Oxalsäure u. Weinsäure erhöht ebenso wie ein Zusatz von Milchsäure oder Essigsäure das Verhältnis Essigsäure: Milchsäure in den ersten 12 Stdn., wenn durch den Säurezusatz pH erniedrigt wird. Bei konstantem Anfangs-pH (Phosphatpuffer) keine Zunahme der Essigsäureproduktion bei Säurezusatz. (Giorn.

Chim. ind. appl. 1. 47—56. April 1931. Lab. Acido Lattico e Mannite dello Stabilimento „Eridania“ Zuccherifici Naz. di Pontelagoscuro.) KRÜGER.

E. O. Whittier und L. A. Rogers, *Kontinuierliche Gärung bei der Milchsäureherstellung*. Es wird eine Methode zur kontinuierlichen Milchsäuregärung der Molkenlactose bei $p_H = 5,0$ bis $5,8$ angegeben u. die Verwendungsmöglichkeit dieser Methode mit entsprechenden Abänderungen für andere industrielle Gärungen diskutiert. (Ind. engin. Chem. 23. 532—34. Mai 1931. Washington, Research Lab., Bureau of Dairy Industry, Department of Agriculture.) KOBEL.

P. D. Dalvi, *Über die Biochemie der Gärung von Galläpfelextrakten*. Aus Galläpfel-extrakt wurden 17 Pilzstämme: *Aspergillus niger*, *A. flavus*, *A. spinulosus*, *A. oryzae*, *A. candidus*, *A. nidulans*, *Penicillium glaucum*, *P. brevicaulis*, *P. oxalicum*, *P. camemberti*, *P. claviforme*, *P. granulatum*, ein nicht identifiziertes *P.*, *Mucor racemosus*, *M. mucedo*, *M. rouxii* u. *Rhizopus nigricans*, 10 Bakterienarten, von denen *B. acidilactici*, *B. acetii* u. *B. coli* identifiziert wurden, u. 3 Hefen, darunter *Saccharomyces apiculatus*, isoliert. Einige dieser Mikroorganismen wurden auf ihre Wrkg. auf Gerbsäure untersucht. *Aspergillus niger*, *Penicillium glaucum* u. der nicht identifizierte Pilz wuchsen sogar in 10%iger Gerbsäurelsg. — Aus *A. niger* wurde ein Tannasepräparat dargestellt u. untersucht. Das Temp.-Optimum für die Hydrolyse von Gerbsäure durch Tannase war ca. 60°. Als günstigste $[H^+]$ erwies sich ein p_H von 5,15; bei $p_H = 2,3$ war die Spaltung stark gehemmt. Die Hydrolysegeschwindigkeit nahm zu mit der Enzymkonz. u. wurde geringer bei erhöhter Substratkonz. Größere Mengen Gerbsäure wirkten verlangsamernd auf die Rk. Neutrale oder saure Salze u. Belichtung waren ohne Einfluß. — Geringe Mengen von Thymol oder Campher hemmten das Wachstum der Pilze auf Gerbsäure. — Einige Methoden zur Verhinderung der Gärung von Galläpfel-extrakten werden diskutiert. (Journ. Indian Inst. Science Serie A. 13. 173—92. 1930. Bangalore, Indian Inst. of Science, Department of Biochemistry.) KOBEL.

Muriel Wheldale Onslow, *The principles of plant biochemistry: pt. I, Diagrams*. New York: Macmillan 1931. (326 S.) 8°. § 4.75.

E₅. Tierphysiologie.

T. Suematsu, *Über den Einfluß der Atropininjektion auf die histologischen Befunde der innersekretorischen Organe*. Nach einem Zustand der Hyperfunktion zeigte die Schilddrüse regressive Veränderungen an den Kernen der Epithelzellen; in der Hypophyse war die Kolloidsubstanz vermehrt. (Folia endocrinologica Japonica 7. 37—38. 20/6. 1931. Kyoto, Univ., I. med. Klin.) WADEHN.

F. Heiss und E. Lendel, *Beitrag zur Einwirkung der Leibesübungen auf die Drüsen mit innerer Sekretion*. Vff. versuchten, mit Hilfe der interferometr. Methode der Abd. Rk. Veränderungen der endokrinen Drüsen bei Leibesübungen festzustellen. (Fermentforsch. 12. 509—17. 1931. Berlin, Chirurg. Univ.-Klinik u. Dtsche. Hochsch. f. Leibesübungen.) SCHWEITZER.

J. M. Kabak, *Männliches Geschlechtshormon aus dem Harn und seine Prüfung an Vögeln*. Mit Harnextrakten, die im wesentlichen nach bekannten Methoden dargestellt wurden, gelang es, die geschrumpften Kämme von kastrierten Hähnen zum Wachsen zu bringen. Aus Frauenharn ließen sich ebenfalls in dieser Richtung wirksame Auszüge gewinnen. (Endokrinologie 9. 84—98. Aug. 1931. Moskau, Lab. f. Entwicklungsphysiol. d. Inst. f. Tierzucht; Zoopark.) WADEHN.

M. Reiss, H. Selye und J. Balint, *Über die Beeinflussung des männlichen Genitales durch den luteinisierenden Wirkstoff des Hypophysenvorderlappens*. Wird einer männlichen infantilen Maus das aus Harn hergestellte Reifungshormon injiziert u. ihr daneben noch Luteinisierungshormon subcutan verabfolgt, so tritt die nach Zuführung von Reifungshormon sonst stets erfolgende mächtige Veränderung an den Samenblasen nicht ein. — Das Luteinisierungshormon hat auf die Samenblasen des sich unter n. Umständen entwickelnden Tieres keinen Einfluß. (Endokrinologie 9. 81—84. Aug. 1931. Prag, Inst. f. allgem. u. exper. Pathol., Deutsche Univ.) WADEHN.

L. Kraul, *Neue Beobachtungen über die Wirkung des Hypophysenvorderlappens*. Hypophysen von Tieren, denen Placentaextrakt, Corpus luteum-Hormon, Follikulin oder Schwangerenharn injiziert wurde, bewirken bei Implantation in infantile Mäuse

eine stärkere Luteinisierung der Ovarien, als sie bei Tieren gesehen wird, die Hypophysen nicht behandelte Tiere implantiert erhielten. (Amer. Journ. Obstetrics Gynecology **21**. 301—19. März 1931.) WADEHN.

F. Wibaut, *Behandlung von Retinitis pigmentosa mit einem weiblichen Hormon: Menformon*. Es werden einige Fälle von Retinitis pigmentosa beschrieben, die unter Menformonbehandlung auffallende Besserung erfuhren. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **75**. 4226—31. 15/8. 1931. Amsterdam.) WADEHN.

Bernhard Zondek, *Beschleunigte hormonale Schwangerschaftsreaktion. Äther-Zuckermethode. A. Harnentgiftung und Beseitigung von Hemmungsstoffen durch Äther. B. Harnentgiftung und Beschleunigung der Hormonwirkung durch Traubenzucker*. Wie bereits früher mitgeteilt, ist es vorteilhaft, den zu prüfenden Harn mit Ä. auszuschütteln. (Vgl. C. 1931. I. 1304.) Die Ä.-Ausschüttelung beseitigt tox. Stoffe, so daß jetzt jeder Harn zur Schwangerschaftsanalyse brauchbar ist, sie extrahiert aus Menschenharn das weibliche Sexualhormon, wodurch eine Fehlerquelle beseitigt wird u. entfernt einen Hemmungsstoff für das Hypophysenvorderlappenhormon, so daß das Ausäthern den Eintritt der Hypophysenvorderlappenhorm. (insbesondere der Rk. II) beschleunigt. — Der Zusatz von Traubenzucker zum Schwangerenharn (0,9 g Zucker auf 30 ccm) wirkt ebenfalls entgiftend u. beschleunigt das Auftreten der Vorderlappenhorm. III. Besonders vorteilhaft ist die Kombination beider Methoden. Man verwendet pro Maus $6 \times 0,5$ ccm entgifteten Harn. Das Resultat ist bereits in 72 Stdn. festzustellen. (Klin. Wechschr. **10**. 1484—88. 8/8. 1931. Berlin-Spandau, Städt. Krankenh., Geburtshilf.-Gynäkol. Abt.) WADEHN.

Adolf Driels und Gertrud Mosberg, *Über die Wirkung des sogenannten Hypophysenvorderlappenhormons*. Serien von infantilen u. ausgewachsenen Ratten wurden mit EVANS-Hormon, EVANS-Hormon + Prolan u. Prolan behandelt. Die Veränderungen des Körpergewichts wurden beobachtet u. die Einw. auf das Genitale histolog. verfolgt. Bei den mit EVANS-Hormon allein behandelten ausgewachsenen Weibchen erfolgte weder Östrus noch Konzeption, die mit EVANS-Hormon + Prolan behandelten Weibchen warfen zu n. Zeit. (Klin. Wechschr. **10**. 1504—05. 8/8. 1931. Frankfurt a. M., Orthopäd. Univ.-Klin.) WADEHN.

William Devrient, Stephen Thyssen und Boris Sokoloff, *Die Wanderung des Adrenalins in einem neuen Elektrodialysator*. Es wird ein bequemer App. (konstruiert von N. MICHAÏLOVSKY) zur Elektrodialyse insbesondere biochem. Stoffe beschrieben. Kathoden- u. Anodenraum sind leicht auswechselbar u. können gegen den Mittelraum durch Ultrafilter z. B. nach ZSIGMONDY verschlossen werden, sie sind so eingerichtet, daß sie kontinuierlich von W. durchströmt werden können. — Adrenalinlsgg. wurden unter verschiedenen Bedingungen elektrodialysiert u. die Menge des nach den Elektroden gewanderten Adrenalins bestimmt. Bei 40 Milliampères, 60 Volt, $pH = 4,2$ waren 10 mg Adrenalinhydrochlorid in 8 Stdn. aus dem Mittelraum entfernt. Bei $pH = 5,1$, 1 Ampère, 60 Volt wandert ebensoviel Adrenalin nach der Anode wie nach der Kathode; bei ansteigendem pH wächst der nach der Anode wandernde, bei sinkendem pH der nach der Kathode wandernde Anteil. Adrenalin verhält sich also amphoter; bei neutraler Rk. ist der bas. Charakter etwas vorherrschend. (Radiology **16**. 746—51. Mai 1931. St. Louis, Washington Univ., Departm. of Pathol., School of Med.) WAD.

Arturo Rosenblueth und Teodoro Schlossberg, *Die Sensibilisierung der Gefäßwirkung des Sympathins durch Cocain und die Auswertung des Sympathins ausgedrückt als Adrenalin*. Die Reizung der sympath. Nervenendigungen im Unterleib ist von einer Blutdrucksteigerung gefolgt, die daher rührt, daß der zugehörige glatte Muskel eine adrenalinähnliche Substanz produziert, das Sympathin. Cocain ist ausgezeichnet geeignet, um die Wrkg. von Adrenalin u. Sympathin auf den Blutdruck, nicht auf das Herz, zu steigern u. vergleichende Messungen zu erleichtern. (Amer. Journ. Physiol. **97**. 365—74. 1/5. 1931. Harvard Med. School, Lab. of Physiol.) WADEHN.

Hermann Freund, *Über die Besonderheiten der Arzneiwirkung bei Hyperthyreoidismus*. Betrachtungen über die Besonderheiten der Arzneiwrgk. bei Hyperthyreoidismus, die sich bei diesem Krankheitszustand aus der Empfindlichkeit gegen O_2 -Mangel ergeben. Es werden besonders Narkose- u. Herzmittel in diesem Sinne untersucht. (Dtsch. med. Wechschr. **57**. 1229—32. 17/7. 1931. Münster, Pharmakol. Inst.) WADEHN.

Elizabeth Cranston und O. R. Caillet, *Die Wirkung mechanischer Konstriktion der Lebervenen auf die antikoagulierende Wirkung von Witte Pepton*. Bei intravenöser Injektion von Witte Pepton wird durch gleichzeitige mechan. Verengung der Lebervenen bei Hunden die antikoagulierende Wrkg. des Peptons abgeschwächt u. die Wrkg.

des Peptons auf das Eintreten von Thrombopenie beträchtlich vermindert. An Hand dieser Ergebnisse wird über den Mechanismus der antikoagulierenden Wrkg. des Peptons u. über die Wrkg. des Peptons, Thrombopenie zu verursachen, diskutiert. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 41. 65—70. Jan. 1931. Chicago, Dep. of Patholog., Northwestern Univ. Med. School.) MAHN.

A. Baird Hastings und **H. B. van Dyke**, *Studien über die Verteilung von Bromid im Blut. I. In vitro Versuche über Bromid- und Chloridverteilung.* Bromid ist zwischen Serum u. Blutzellen frei diffusibel. Das Verteilungsverhältnis zwischen Zellen u. Serum liegt bei Bromid 10% höher als bei Chlorid. Bei Änderung der pH im Blut ändert sich das Verteilungsverhältnis nach dem DONNANSchen Gleichgewicht, d. h. höheres pH erniedrigt das Verhältnis. Reduktion des Blutes erhöht, Oxydation erniedrigt das Verteilungsverhältnis. (Journ. biol. Chemistry 92. 13—25. Juni 1931. Chicago, Univ.) GEHRKE.

H. B. van Dyke und **A. Baird Hastings**, *Studien über die Verteilung von Bromid im Blut. II. Die Verteilung von Bromid und Chlorid im Hundeblut nach peroraler Verabreichung von Natriumbromid.* (I. vgl. vorst. Ref.) Nach einer großen Einzeldosis stellt sich die max. Bromidkonz. 1½ Stde. nach der Verabreichung in Blutserum u. -zellen ein. Bei wiederholter Fütterung liegt das Verteilungsverhältnis für Bromid höher als für Chlorid. Ein Teil der Blutzellen der Bromid-gefütterten Tiere scheint die Neigung zu haben, das aufgenommene Bromid festzuhalten. (Journ. biol. Chemistry 92. 27—32. Juni 1931. Chicago, Univ.) GEHRKE.

F. William Sunderman und **Priscilla Williams**, *Zu kleine Chloridwerte in getrocknetem Blut und Gewebe.* Bei der Unters. von getrocknetem Blut oder Gewebe nach den gebräuchlichen analyt. Methoden wird weniger Chlorid gefunden, als in frischen Proben desselben Materials. Werden die getrockneten Proben vor dem AgNO₃—HNO₃-Aufschluß jedoch einige Zeit mit W. in Berührung gebracht, so werden praktisch dieselben Zahlen wie in den frischen Proben gefunden. Möglicherweise sind die Fette oder Fettsäuren u. der Zerkleinerungsgrad des analysierten Materials für die techn. Schwierigkeiten verantwortlich. (Journ. biol. Chemistry 92. 99—107. Juni 1931. Philadelphia, Univ. u. Pennsylvania Hospital.) GEHRKE.

A. I. Burstein, *Verteilung des Zink im Blut des Menschen und der höheren Tiere.* (Journ. exp. Biologie Med. [russ.: Shurnal exp. Biologii i Meditsiny] Serie A. 14. Nr. 41. 74—78. 1930. — C. 1930. I. 995.) SCHÖNFELD.

Harold A. Abramson, *Elektrokinetische Phänomene. III. Der „isoelektrische Punkt“ von normalen und sensibilisierten Säugetiererythrocyten.* (Journ. gen. Physiol. 14. 163—77. 1930. Cambridge, Harvard Univ., Lab of Gen. Physiol.) LINDAU.

Filippo Condorelli, *Die photodynamische Wirkung der Galle.* Galle besitzt im Sonnen- oder künstlichem Licht die Fähigkeit, in bestimmten Konz. hämolytisch zu wirken, bei Einzellern, wie Paramácien, ein tox. Syndrom zu verursachen, welches zum Tode führt, u. schließlich bei weißen Ratten Intoxikationserscheinungen hervorzurufen, die sich in allgemeiner Depression u. klonischen Krämpfen der vorderen Teile des Körpers äußern. Die Galle ist also photodynamisch aktiv. (Arch. Fisiologia 28. 242—268. 1930. Catania, Univ., Inst. f. experim. Physiol. Sep.) GEHRKE.

A. Loeschke, *Vergleichende Kupferbestimmungen in Hühnerembryonen.* Während der embryonalen Entw. reichert sich die Leber stärker mit Cu an als der Restkörper. (Ztschr. physiol. Chem. 199. 125—28. 26/6. 1931. Göttingen, Univ. Kinderklin.) OPP.

Werner Daitz, *Zur Beurteilung der „Jodfrage“ und des sogenannten Vollsalzes.* Vf. berichtet über gute Erfahrungen, die mit der Verfütterung des Lüneburger Jod-Vielsalz an Milchkühen gemacht wurden. Sichtliche Besserung des Gesundheitszustandes des Jod-Viehes. (Münch. med. Wehschr. 78. 1269—70. 24/7. 1931.) FRANK.

G. Zickgraf, *Kropfprophylaxe durch natürliches Jodeiweiß.* Durch Verfütterung von Futtermitteln, welche durch eine besondere Joddüngungsmethode an Pflanzenjodiden angereichert worden sind, enthalten Milch, Fleisch u. Ei, das J in unschädlicher Form als Eiweißjod. Für diese Zwecke bewährte sich das Rukota-Beifutter (Herst. RUKOTA-Werk, Mannheim-Käfertal). (Münch. med. Wehschr. 78. 1262—63. 24/7. 1931. Bremerhaven.) FRANK.

I. J. Kligler, **A. Geiger** und **R. Mueller**, *Untersuchungen über Milieuwirkungen auf den tierischen Organismus. II. Beziehungen zwischen Temperatur und den Schädigungen durch eine zu fettreiche Nahrung.* Das Wachstum von Ratten, denen eine an sich calor. ausreichende Nahrung gegeben wird, bleibt zurück, wenn 35—40% der Cal. aus Olivenöl bestehen. Die Schädigung ist ausgeprägter, wenn die Tiere bei 28—30°

gehalten werden. Hefe beseitigt die Schädigungen. (Amer. Journ. Hygiene 14. 38—48. Juli 1931. Jerusalem, Jüd. Univ. Abt. f. Hyg. u. Bakt.) OPPENHEIMER.

D. Van Stolk, J. Guilbert, H. Penau und H. Simonnet, *Reines Carotin und Vitamin A.* Reines Carotin, durch Krystallisation, Adsorption u. Elution, Behandlung mit Na-Äthylat u. neuerliche einmalige Krystallisation aus CS₂-A. gewonnen, zeigt den F. 178—179° (im Kupferblock 190°). Es heilt, in Olivenöl gel., Avitaminose A in täglichen Dosen von 0,002 mg. Nach der Na-Äthylatbehandlung ist die kleinste wirksame Tagesdosis 0,005 mg. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1499—1501. 8/6. 1931.) BERGMANN.

Richard B. Moore und Thos. de Vries, *Die Aktivierung von Ergosterin durch Radiumemanation.* Radiumemanation vermag Ergosterin bis zu 1% der durch gute Ultraviolettbestrahlung erzeugten Wirksamkeit zu aktivieren. Rühren beschleunigt zwar die Aktivierung, erhöht aber die Wirksamkeit nicht. Es tritt keine Verminderung der Wirksamkeit ein, wenn ein zwanzigfacher Überschuß der aktivierenden Strahlung verwendet wird. Jedoch entstehen in allen Fällen Zers.-Prodd. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2676—81. Juli 1931. Lafayette u. Indianapolis, Indiana, Purdue Univ. u. Eli Lilly Lab.) BERGMANN.

E. Kisch und T. Reiter, *Über den Einfluß der Wellenlängen bei der Ergosterinbestrahlung.* Ausführlichere Mitt. zu REITER, C. 1930. I. 1323. Vgl. auch C. 1931. I. 479. (Strahlentherapie 39. 452—68. 31/1. 1931. Berlin, Städt. Inst. für Knochen- u. Gelenkranke u. Strahlenlab. Wernerwerk M.) LORENZ.

Giulio Dolfini, *Der Einfluß des bestrahlten Ergosterins und des Strontiums auf die Entwicklung des Skeletts des Fötus.* Meerschweinchen, welche in der 2. Hälfte der Gravidität peroral tgl. 2 mg bestrahltes Ergosterin u. 0,25 g Strontiumlactat erhielten, brachten hypotroph. Junge zur Welt mit schweren Störungen der Skelettentwicklung, die röntgenolog. u. histolog. nachgewiesen wurden. Dagegen war die getrennte Verabreichung jedes der beiden Stoffe ohne Einfluß auf die Entwicklung der Jungen. Es bestehen also wichtige Beziehungen zwischen bestrahltem Ergosterin u. Strontium bzgl. ihres Einflusses auf den Mineralstoffwechsel u. die Knochenbildung. (Atti R. Istituto Veneto Sci., Lettere Arti 90. 177—180. 1930/1931.) GEHRKE.

K. Scharrer und W. Schropp, *Über die Wirkung der Saponine bei der Schweinemast.* Die Wrkg. von Saponin (als S. purum album MERCK) auf Gesundheitszustand, Gewichtszunahme u. Futterverwertung wurde in einem Mastvers. von 3 Monaten Dauer geprüft. Es wurde zum Grundfutter 0,25 g Saponin täglich den Versuchstieren gegeben. Die Durchschnittsgewichte der Tiere von Versuchsgruppe zur Kontrollgruppe verhielten sich wie 89,41:100, wobei der Verbrauch an Kraftfutter sich wie 2,033:1,863 kg verhielt. Die Gewichtszunahme der Versuchstiere wurde demnach in diesem Vers. durch die Zufütterung von 0,25 g Saponin täglich nicht günstig beeinflusst. (Biochem. Ztschr. 235. 367—74. 19/6. 1931. München, Techn. Hochschule, Agrikulturchem. Inst. Weißenstephan.) SCHWABOLD.

E. Remy, *Experimentelle Studien zur Biochemie und Biologie der Rohfaser.* Vf. hat Vegetabilien verschiedenster Herkunft mit Fermentlsgg. von Pepsin, Diastase u. Pankreatin bei optimaler [H⁺] nacheinander behandelt u. auf diese Weise eine Rohfaser erhalten, deren chem. Zus. mit der nach dem WEENDER-Verf. gewonnenen prakt. übereinstimmt. Der gefundene Rohfaserwert liegt bei fermentativem Aufschluß des vegetabil. Materials stets höher als bei chem. Aufschluß nach WEENDER u. KÖNIG. Daraus ergibt sich, daß ein Teil der Rohfaser, wahrscheinlich der Celluloseanteil, durch die rein chem. Verf. zu stark abgebaut wird, so daß diese verloren gegangenen Anteile für die biolog. Bewertung nicht mehr zu erfassen sind. Die fermentative Wrkg. der verwendeten Fermentlsgg. besteht ausschließlich in einer Hydrolyse der in den Zellen enthaltenen Proteinstoffen u. Polysaccharide, also prakt. in einer Auflösung des Zellinhaltes. — Verss. über die Angreifbarkeit der durch Fermentwrkg. gewonnenen Rohfaser ergaben, daß die Rohfaser durch einen sterilen Faecesauszug, also rein fermentativ, nicht angegriffen wird. Der bakterielle Abbau der Rohfaser erfolgte, wenn diese in eine Nährlsg. gebracht u. mit frischen Faeces geimpft wurde. In Ggw. von Peptonbouillon fand dabei Gasentw. statt, in künstlicher Nährlsg. (Phosphat-Ammonlactatlsg.) blieb diese aus. Die Rohfaser wird nur dann von Mikroorganismen angegriffen, wenn sie einen bestimmten Quellungszustand hat; dieser wird unter anderem bei Isolierung der Rohfaser nach dem Fermentverf. erzielt. Rohfasern verschiedenen Ursprungs zeigten bezüglich ihrer Aufschlußfähigkeit ein ungleiches Verh. — Mit Hilfe von Reinkulturen der in den Faeces normalerweise vorkommenden Coli-, Gas-

brand- u. Buttersäurebakterien konnte weder bei Ggw. von Peptonbouillon, noch in künstlicher Nährlsg. ein Angriff auf die nach dem Fermentverf. isolierte Rohfaser festgestellt werden. (Biochem. Ztschr. **236**. 1—18. 25/6. 1931. Freiburg i. Br., Hygien. Inst. d. Univ.)

KOBEL.

U. Sammartino, *Über die physiologische Wirkung der Mineralwässer. I. Der Einfluß des Anticolana-Wassers auf Nuclein- und Stickstoff-Stoffwechsel*. Mittlere Dosen des hypoton. Anticolana-Wassers bewirken eine leichte Verminderung der Ausscheidung der endogenen Harnsäure; gleiche Wrkg. sehr großer Dosen (2000 g pro die) bzgl. der Gesamt-Harnsäure. Auch die Ausscheidung des gesamten Urin-N nimmt unter dem Einfluß mittlerer u. sehr großer Dosen etwas ab. Mit Erhöhung der täglich aufgenommenen W.-Menge von 1000 auf 2000 ccm steigt der ausgeschiedene $\text{NH}_3\text{-N}$ beträchtlich an. Der Faeces-N sinkt etwas. (Arch. Farmacol. sperim. **52**. 121—40. 1931. Rom, Univ.)

KRÜGER.

Otto Oestberg, *Studien über die Citronensäureausscheidung der Menschenniere in normalen und pathologischen Zuständen*. Umfassende Erörterungen über Vork. der Citronensäure, ihrer Best.-Methoden, der n. Ausscheidung u. ihrer Schwankungen beim Menschen unter dem Einfluß der Zufuhr anderer Stoffe, ihrer Bedeutung für den Basen-Säurehaushalt des Menschen, ihrer Beziehungen zum Ca u. der Löslichkeit der Ca-Salze im Harn u. des Verh. der Citronensäureausscheidung bei patholog. Zuständen. (Skand. Arch. Physiol. **62**. 81—222. Juli 1931. Lund, Physiol. Inst. u. med. Klin. d. Univ.)

OPPENHEIMER.

Maurice Piettre und **Boris Celan**, *Die Rolle der verschiedenen Zellelemente bei der Mobilisierung der Fette im Innern der Milchdrüse; das Donnésche Körperchen*. Durch Unters. der wss. Schicht der Rententionsmilch wurde gezeigt, daß das DONNÉSche Körperchen keine Zellgantheit (entité cytolique) ist, sondern nach einem gleichen Vorgange aus der Drüsenzelle, den mononukleären u. den polynukleären Leukocyten entsteht. Während der Vormilchsausscheidung (exsudation pré lactée) u. besonders im Verlaufe der n. Lactation bewirken diese gleichen Zellelemente unter Zutritt der Leukocyten u. die Drüsenzellen die Mobilisierung der neutralen Glyceride, um sie in Butter überzuführen. Die Funktion der Milchdrüse ist eine reversible Funktion, sei es Sekretion, sei es Resorption. (Compt. rend. Acad. Sciences **192**. 700—03. 16/3. 1931.)

GROSZFELD.

De Belair, *Wirkungen des Ozons auf den Organismus*. Nach kurzfristiger Einatmung von Ozon in ganz schwachen Konz. verlassen die Tiere ohne Krankheitserscheinungen die Vers.-Anordnung, werden jedoch je nach Vers.-Bedingungen 3 bis 48 Stdn. später tot aufgefunden. Es handelt sich um Schädigung des Respirations-epithels, Exsudatbildg. usw. (Science mod. **8**. 357—62. Juli 1931.)

OPPENHEIMER.

Dee Tourtelotte und **O. S. Rask**, *Resorption von Aluminiumverbindungen*. Nachprüfung der spektroskop. Best.-Methode. Bzgl. der biolog. Rolle der Al-Verbb. Bestätigung von MC COLLUM, RACK u. BECKER (C. **1928**. II. 1122) von UNDERHILL u. Mitarbeitern (C. **1930**. I. 94). (Amer. Journ. Hygiene **14**. 225—30. Juli 1931. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ. Dep. of Biochem. School of Hygiene.)

OPPENHEIMER.

Alexander Hynd, *Oxybrenztraubensäurealdehyd; seine Bereitung und sein physiologisches Verhalten*. Wenn bei der Darst. des Oxybrenztraubensäurealdehyds (I) zur Entfernung des Cu H_2S benutzt wird (EVANS u. WARING, C. **1927**. I. 65), so erhält man ein mit S-haltigen Nebenprod. verunreinigtes Präparat. Einige dieser Substanzen sind hitzebeständig, andere nicht; die letzteren sind sehr giftig u. ähneln in ihrer Giftwrkg. derjenigen der Cyanide. Ähnlich giftige Verbb. entstehen bei Einw. von H_2S auf Dioxyaceton u. Glyoxal, aber scheinbar nicht bei gleicher Behandlung von Zucker u. Glucoson. — Frei von S-haltigen Beimengungen wird I erhalten, wenn man das Cu vorsichtig mit Baryt entfernt. — An subkutanen Injektionen in Mäuse wurde gezeigt, daß ein Unterschied in der Wrkg. von monomolekularem u. polymerem I nicht besteht. Der Effekt entspricht etwa dem der Glyoxalinjektion u. besteht hauptsächlich in Schläfrigkeit. Die früher beschriebene größere Giftigkeit von dimerem I beruht wahrscheinlich auf der Ggw. der instabilen stark giftigen S-haltigen Nebenprod. — Die Wrkg. von Glucoson ist verschieden von der hier beschriebenen der Verb. I. (Biochemical Journ. **25**. 11—19. 1931. St. Andrews, Univ., Physiology Department.)

KOBEL.

Armand J. Quick, *Die Paarung der Benzoesäure im menschlichen Organismus*. Nach Verabreichung von Chinasäure tritt eine länger anhaltende Ausscheidung von Hippursäure auf. Ähnliches wird nach Pflaumenmahlzzeiten beobachtet. Vielleicht ist

die Chinasäure in diesen u. ähnlichen Früchten eine Vorstufe der Benzoesäure. Ein wichtiger Faktor für die Hippursäureausscheidung nach Verabfolgung von Benzoesäure im Hungerzustande ist die Geschwindigkeit der Glykokollsynthese im Körper. Bei ausreichender Benzozufuhr kann die maximale Geschwindigkeit der Glykokollsynthese bestimmt werden. Die Abnahme der Harnsäureausscheidung nach Verabreichung von Na-Benzozat beruht auf einem Glykokollmangel der Nieren. Das Ausscheidungsvermögen für Hippursäure kann zur Funktionsprüfung der Nieren herangezogen werden. Nach mäßig großen Dosen von Benzoesäure wird auch etwas Glykuronsäure-Monobenzoat ausgeschieden. Eine Methode zur Best. der wahren Paarungsgeschwindigkeit von Benzoesäure u. Glykokoll konnte nicht gefunden werden. (Journ. biol. Chemistry 92. 65—85. Juni 1931.)

GEHRKE.

Franz Mathieu, *Guanidinsulfatwirkung auf Rhythmus, Kontraktionsstärke und Chronaxie des isolierten Froschherzens*. (Compt. rend. Soc. Biol. 106. 1237—39. 1/5. 1931. Lüttich, Physiolog. Inst.)

OPPENHEIMER.

Maurice Villaret, L. Justin-Besançon und Stanislas de Séze, *Yohimbwirkung auf die Kreislauferscheinungen bei experimenteller Gehirnembolie*. Der Hochdruck bei Gehirnembolie wird durch Yohimbin in eine Drucksenkung verwandelt, was als weiterer Beweis dafür angesehen wird, daß die Emboliedrucksteigerung mit die Folge einer verstärkten Adrenalinausschüttung ist. (Compt. rend. Soc. Biol. 106. 1210—11. 1/5. 1931.)

OPPENHEIMER.

Maurice Villaret, L. Justin-Besançon und Stanislas de Séze, *Ergotaminwirkung auf die Kreislauferscheinungen bei experimenteller Gehirnembolie*. (Vgl. vorst. Ref.) Starke vorausgehende Ergotamingaben können die Blutdrucksteigerung bei Gehirnembolie verhindern. (Compt. rend. Soc. Biol. 106. 1211—13. 1/5. 1931.)

OPP.

Edgard Zunz und Pascuale Tremonti, *Carotissimus und atemerregende Wirkung des Sparteins*. (Compt. rend. Soc. Biol. 106. 1239—41. 1/5. 1931.)

OPPENHEIMER.

Renzo Agnoli, *Studien über das Magnesium*. I. *Über die Magnesiumnarkose*. Bei normalen Hunden konnte selbst mit tödlichen Dosen von Mg-Salzen keinerlei narkotische Wirkung beobachtet werden. Thyreo-parathyreoidectomierte Hunde mit Hypocalcaemie, die gegen Mg-Salze besonders empfindlich sind, zeigten ebenfalls nach subkutaner oder intravenöser Verabreichung keine Spur von Narkosewirkung. (Bollett. Soc. Italiana Biologia sperimentale 4. 3 Seiten. 1929. Genua, Univ., Inst. f. Physiol. u. Pharmakol. Sep.)

GEHRKE.

H. Waelsch und H. Selye, *Beiträge zur Entgiftung im tierischen Organismus*.

III. *Bedeutung der Leber bei Avertin- und Magnesiumnarkosen*. (II. vgl. C. 1931. I. 2227.) Nach partieller Leberentfernung liegen die letalen Avertindosen erheblich niedriger, nichtletale Dosen werden langsamer entgiftet. Die Narkose durch eine nicht durch die Leber entgiftete Substanz, wie MgCl₂, verläuft bei hepatektomierten u. n. Tieren ohne Unterschied. (Vers. an Mäusen.) (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 161. 115—18. 11/7. 1931. Prag, Dtsch. Univ., med.-chem. Inst. u. Inst. f. allem. u. exper. Path.)

OPPENHEIMER.

H. A. Oelkers, *Schlafmittel und kolloid-osmotischer Druck des Serums*. (Vgl. C. 1931. II. 461.) Von BOUSMANN u. BRUNELLI wurde behauptet, daß die diuresehemmende Wrkg. gewisser Schlafmittel, z. B. *Luminal-Na*, auf die Senkung des kolloid-osmot. Druckes im Serum, die durch die Schlafmittel bewirkt wird, zurückzuführen sei. Es wurde gefunden, daß *Paraldehyd* u. *Urethan* ebenfalls den kolloid-osmot. Druck des Serums von Kaninchen senkten, die Diurese aber steigern. Die Diuresehemmung oder -förderung der genannten Arzneimittel ist also nicht von den durch sie hervorgerufenen Veränderungen des kolloid-osmot. Druckes abhängig. (Klin. Wchschr. 10. 1499—1500. 8/8. 1931. Rostock, Pharmakol. Inst.)

WADEHN.

G. Anton, *Über den Einfluß der Acidose und der Alkalose auf die Atemlähmung des mit Morphin behandelten Kaninchens*. Bei künstlicher Acidose u. Alkalose ist die Morphinatemplähmung erheblich abgeschwächt. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 161. 104—07. 11/7. 1931. Gießen, Med. Klinik.)

OPPENHEIMER.

N. S. Clark, *Bedeutung und Anwendungsgebiet des Natrium-Amytal*. Zur Vollnarkose ist Na-Amytal nicht geeignet, sehr wohl aber zur Basisnarkose. (Canadian med. Assoc. Journ. 25. 61—63. Juli 1931. Toronto.)

OPPENHEIMER.

D. Salomon, *Aegrosan, ein Eisen-Kalkpräparat*. *Aegrosan* (Herst. JOHANN G. W. OPPERMAN, Köln) eine Kombination aus Ferrosaccharat mit Calciumsaccharat wurde mit Erfolg als Roburans verwendet. (Med. Welt 5. 1000. 11/7. 1931. Berlin, Tiergarten-Klinik.)

FRANK.

Philip W. Brown und Arnold E. Osterberg, *Toxizität und Ausscheidungs-geschwindigkeit organischer Arsenverbindungen (Stovarsol und Treparsol) bei der Behandlung der Amoebeninfektion. Anayodin (Yatren) u. Dihydranol* sind für bestimmte Fälle von Amoebendysenterie geeignete Mittel, doch werden sie nicht in allen Fällen *Emetin* u. As-Verb. ersetzen können. *Treparsol* hat sich als sehr brauchbar erwiesen; es wird rascher ausgeschieden als *Stovarsol*. (Amer. Journ. med. Sciences 182. 257—61. Aug. 1931. Mayo Clin. Med. of Minnesota.) OPPENHEIMER.

Karl Zipf, *Die chemische Natur der „depressorischen Substanz“ des Blutes.* (Vgl. C. 1931. I. 1943.) Die depressor. Substanz des frisch defibrierten Blutes (blutdrucksenkende Komponente des FREUNDSCHEN Frühgiftes) ist ident. mit *Adenylsäure*; sie wurde aus Kaninchenblut folgendermaßen isoliert. Das Blut wird mit dem doppelten Vol. W. verd. u. durch Zusatz von 1 Vol. 12%ig. Trichloressigsäure entweißt. Das neutralisierte Filtrat wird mit Quecksilberacetat u. Natronlauge gefällt, der Nd. abzentrifugiert u. ohne Aufrihren gewaschen, in W. emulgiert u. mit H₂S vom Hg befreit. Die von HgS u. H₂S befreite Lsg. wird in schwach essigsaurer Lsg. mit neutralem Pb-Acetat gefällt; der Nd. gewaschen, entbleit u. die entstehende Lsg. mit Barytwasser bis zum Phenolphthaleinumschlag versetzt. Das neutrale Filtrat von der entstehenden Fällung wird mit der doppelten Menge A. versetzt, das Ba-Salz der Adenylsäure fällt aus u. kann nach mehrfachem Umfällen identifiziert werden. — Die pharmakolog. Wrkg. der Adenylsäure ist völlig die gleiche wie die der „depressor. Substanz“. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 160. 579—98. 26/6. 1931. Münster, Univ., Pharmakol. Inst.) WADEHN.

K. Schwab, *Über unsere Beobachtungen mit dem neuen Digitalispräparat „Pandigal“.* Klin. Bericht über günstige Erfahrungen mit dem das herzwirksame Glykosid *Lanadigin* enthaltende Präparat *Pandigal*. (Herst. P. BEIERSDORF u. Co., Hamburg.) (Med. Klinik 27. 1112—13. 24/7. 1931. Stuttgart, Karl-Olga-Krankenhaus.) FRANK.

Mohamed Bey Khalil, *Die spezifische Behandlung der Schistosomiasis (Bilharziose) des Menschen, insbesondere für die Massenbehandlung.* Nach Darst. der wichtigsten bisher üblichen Behandlungsmethoden, der unspezif. sowie der spezif. mit *Emetin* oder *Brechweinstein*, wobei Vorteile u. Nachteile an Hand der Literatur u. eigener Erfahrungen geschildert werden, bespricht Vf. Verss. mit neuen Antimonverb. Solche mit 5-wertigem Sb kommen für die Behandlung dieser in Ägypten außerordentlich verbreiteten Wurmkrankheit nicht in Betracht, dagegen bot das *Antimosan* bei guter Wirksamkeit infolge seiner im Vergleich zum Brechweinstein verminderten Toxizität erhebliche Vorteile. Im Rahmen dieser Monographie berichtet **H. Schmidt** über die Entw. zum *Fuadin* (*Neoantimosan*). Es handelt sich um das Natrium-Antimon-III-Bisbrenzcatechindsulfonsaure Natrium, das nunmehr schmerzlos bei intramuskulärer Injektion vertragen wird u. zur Massenbehandlung geeignet ist. Von 2041 behandelten Fällen wurden 61,4% geheilt, unter Berücksichtigung nur vollständiger Kuren 92,8%. Die Ausscheidung erfolgt hauptsächlich durch die Nieren, u. zwar relativ langsam. Im Kot erscheinen nur 2,3—4,6% Sb. **Hammouda** berichtet über pharmakolog. Unterss. mit *Antimosan*präparaten u. zeigt, daß man die therapeut. Dosen ohne Schädigung von Herz, Blutdruck, Atmung u. Darmbewegung anwenden kann, wobei das *Fuadin* das am besten verträgliche Präparat ist. Ergänzend teilt **H. Weese** mit, daß anfänglich beobachtete Kreislaufstörungen durch *Antimosan* auf K zurückzuführen waren u. bei der Na-Verb. *Fuadin* nicht mehr vorkommen. (Arch. Schiffs- u. Tropen-Hygiene 35. Beiheft Nr. 2. 1—128. 1931. Kairo, Fac. of med.) SCHNITZER.

Wilh. Flatten, *Chinoral in der Hundepaxis.* Bei Bekämpfung der Hundeseuche verwendete Vf. mit Erfolg *Chinoral*, Chinosol enthaltende Dragées. (Dtsch. tierärztl. Wehschr. 39. 345—46. 30/5. 1931. Kölner Tierklinik.) FRANK.

Küll, *Corodenin bei Ulcus corneae.* Das seinerzeit als Ultraaugenschutz für n. Augen empfohlene *Corodenin* leistete Vf. durch Ausschaltung des dauernden Blendungsreizes bei Behandlung von Kranken mit Hornhautgeschwüren wesentliche Dienste. (Münch. med. Wehschr. 78. 1261—62. 24/7. 1931. Eisenach.) FRANK.

S. Ansbacher, *Ein Fall von Vergiftung durch Kaliumchlorat.* Die Vergiftung durch Kaliumchlorat, die letal ausgeht, wird kurz geschildert. Im Blut wird spektroskop. Methämoglobin nachgewiesen, im Harn qualitativ u. quantitativ K-Chlorat ermittelt. (Arch. Sciences physiques nat., Genève [5] 12. 116—17. Nov./Dez. 1930.) MAHN.

Andor Dudits, *Über Thalliumvergiftung.* Unters. der durch Tl verursachten

anatom. u. histolog. Veränderungen. (Magyar Orvosi Archivum 32. 249—66. 1931. Budapest, I. Pathol.-anat. Inst. d. Univ.)

SAILER.

F. M. Ragg und A. Riedemann, *Über die Giftwirkung neuer Bleipigmente*. Die als Ersatz für rote Bleimennige im Handel befindlichen, wegen ihrer grauen Farbe *Graubleimennige* genannten Präparate *Arcarnol* u. *Subox* erwiesen sich für die Gesundheit der herstellenden Personen als unschädlich. Bei der eigentlichen Pigmentherst. u. beim Anreiben der Farben konnte bisher kein Fall von Pb-Vergiftung festgestellt werden. Im Tiervers. (weiße Mäuse) erwies sich bei der Zuführung per os Graubleimennige nur $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ so giftig wie die übrigen Pigmente. Bei der Aufnahme durch die Atmungsorgane war die tox. Einw. von Bleiweiß u. roter Mennige rund 3-mal so stark, wie die der Graubleimennige. Die Resorption durch die Haut zeigte annähernd das gleiche Ergebnis. Da Graubleimennige nur im streichfertigen Zustande in den Handel kommt, ist die Gefahr der Staubentw. gegenstandslos. (Farben-Ztg. 36. 1647—49. 13/6. 1931.)

FRANK.

Freitag, *Ursache der giftigen Wirkung des Methylalkohols*. Aus physiolog.-chem. Unterss. hat sich ergeben, daß die giftige Wrkg. des Methylalkohols auf der Oxydation zu Formaldehyd in einzelnen Organen des Körpers, z. B. im Glaskörper der Augen beruht. (Chem.-Techn. Rdsch. 46. 321. 7/7. 1931. Leipzig.)

JUNG.

Hans Bischoff, *Experimenteller Beitrag zur Frage der Mistolvergiftung*. Vor der Anwendung von *Mistol* zu Einträufelungen in die Nase bei Kindern im Säuglingsalter wird im Hinblick auf eine tödlich verlaufende Mistolintoxikation gewarnt. *Mistol* enthält PAe., Mentholester, Kajeputöl, Campher u. neuerdings Chlorbutanol. (Dtsch. med. Wehschr. 57. 1405—06. 14/8. 1931. Rostock, Univ.-Kinderklinik.)

FRANK.

I. J. Wolf und H. D. Bongiorno, *Plötzlicher Tod durch Salyrgan*. Kasuistik. (Bei einer Nephrose Tod unter anaphylakt. Erscheinungen nach einer 6. Salyrganinjektion.) (Canadian med. Assoc. Journ. 25. 73—75. Juli 1931. Paterson, N. J.)

ÖPP.

E. Geiger, *Über Curarediabetes vom Frosch*. *Curare* wirkt bei leberlosen Fröschen nicht glykosur. Die älteren, anders lautenden Ergebnisse beruhen auf Vers.-Fehlern. Leberentfernung erhöht die Empfindlichkeit gegen *Curare*. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 161. 88—90. 11/7. 1931. Pécs, pharmakol. Inst.)

OPPENHEIMER.

Richard I. Grantham und James C. Munch, *Erhöhung der Giftigkeit von Strychnin durch Zusatz von Chinin*. Während die tödliche Dosis bei weißen Ratten 2,5 mg Strychnin oder 1000 mg Chinin pro kg Körpergewicht beträgt, erniedrigt sich diese auf 0,1 mg Strychnin, wenn der Lsg. noch Chinin im Verhältnis 5 : 1 u. mehr zugesetzt wird. Vermutlich geht eine Umsetzung zwischen beiden Giften zu einem Stoff von noch größerer Giftigkeit vor sich. (Journ. Assoc. official agricult. Chemists 14. 295—97. 15/5. 1931. SHARP & DOHME, Philadelphia.)

W. SCHULTZE.

Heinrich Kuntzen, *Erhöhung der Thrombosebereitschaft durch chronische Vergiftung mit Autoabgasen*. Atmen Versuchstiere (Kaninchen) längere Zeit täglich kleinste Mengen von *Autoabgasen* ein, so bekommt das Blut Eigg., die denen bei der akuten Benzolvergiftung entgegengesetzt sind, die Unters.-Ergebnisse zeigen eine Zunahme der Thrombosebereitschaft. Vf. erblickt in der zunehmenden Vermischung der Atemluft in Großstädten mit *Autoabgasen* eine Ursache der Häufung von Thrombose- u. Emboliefällen. (Dtsch. med. Wehschr. 57. 1319—21. 31/7. 1931. Leipzig, Univ.)

FK.

László Kovács und Matild Ambrus, *Vom Kaliumgehalt der Tumoren*. Es wurde in der trockenen Substanz gesunder Gewebe durchschnittlich 1,4%, in Malignen-Tumoren aber 2,3% K gefunden. Bei gutartigen, sowie ganz anfänglichen bösartigen Tumoren war eine K-Zunahme nicht nachweisbar. (Magyar Orvosi Archivum 32. 220—25. 1931. Debrecen [Ungarn], Chirurg. Klin. d. Univ.)

SAILER.

C. C. Twort und J. M. Twort, *Krebserzeugung durch Mineralöle*. Die Fähigkeit der verschiedenen Mineralöle, bei weißen Mäusen Krebs zu erzeugen, schwankt stark von Öl zu Öl. Zusatz von Lanolin oder Walrat zu Mineralölen vermindert deren Krebserzeugungsfähigkeit. (Journ. ind. Hygiene 13. 204—26. Juni 1931. Manchester, Committee on Cancer.)

KREBS.

M. Floksztrumpf und J. Kołodziejski, *Über die klinische Wertung der Komplementbindungsreaktion mit alkoholischen Krebsextrakten*. Zusammenstellung des über die „Krebsreaktion“ von L. HIRSZFELD u. HALBER (Klin. Wehschr. 9. Jahrg. Nr. 8) vorliegenden klin. Materials, das aus 475 Krebsseren u. 2406 Kontrollseren besteht. Krebse der inneren Organe reagieren bis zu 80% positiv. Hautkrebse reagieren selten positiv. Positive Rkk. gaben außer Krebsseren auch Seren bei Lues, Gravidität, Gonorrhoe, Basedow. Die Rk. ist also unspezifisch. (Klin. Wehschr. 10. 1120—23.

13/6. 1931. Warschau, Poln. Komitee zur Bekämpfung des Krebses, II. Chirug. Klin. d. Univ. u. Staatl. Hygien. Inst.) **KREBS.**

Boris Ephrussi, *Über die das Wachstum von Gewebeskulturen in vitro bestimmenden Faktoren. Bedeutung der Restenergie.* Perioden guten Wachstums der Gewebeskulturen u. solche mit schlechtem Wachstum sind außerdem gekennzeichnet durch eine starke bzw. schwache oder fehlende Nitroprussidrk. (*Glutathion*gw.). (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1763—65. 29/6. 1931.) **OPPENHEIMER.**

Pietro Rondoni, *Die Chemie der Tuberkulose.* Zusammenfassender Vortrag über das Bekannte auf dem Gebiete der chem. Zus. des Bazillus, die Frage der sog. Säureresistenz, den Stoffwechsel des Tuberkelbazillus, die chem. Veränderungen des vom Bazillus Koch befallenen Gewebes, den Stoffwechsel des Erkrankten u. ein kurzer Abriss der Chemotherapie. (Giorn. Chim. ind. appl. 13. 216—25. Mai 1931.) **GEHRKE.**

Eugen Baráth, *Die experimentellen und klinischen Grundlagen der Therapie mit Calciumsalzen.* Budapest: Kgl. Ungar. Universitätsdr. 1931. (III, 117 S.) gr. 8°. = Hefte des Collegium Hungaricum in Wien. 10. M. 3.80; P. M. 5.—

Henri Lamiaud, *Le lipiodol en urologie.* Paris: N. Maloine 1931. (71 S.) 8°.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Konrad Schulze, *Neue Forschungsergebnisse auf dem Gebiet des Linimentum ammoniatum.* Krit. Literaturbesprechung. Alle Autoren finden, daß die heutigen hochraffinierten Öle einen Zusatz von Fettsäure (Ölsäure oder Stearin) verlangen. Ganz zu lösen ist die Frage nicht, da eine Emulsion niemals unbegrenzt haltbar ist, zumal in diesem Falle, bei dem neben dem Auseinandergehen durch langsame aber stetige Neubldg. von Ammoniakseife die Gefahr des Nachdickens u. Ungießbar-u. Klumpigwerdens besteht. (Apoth.-Ztg. 46. 391—92. 25/3. 1931. Berlin.) **HERTER.**

Harste und H. Crohn, *Über Etrate „Tosse“.* I. Pharmazeutischer Teil. II. Klinischer Teil. *Etrate* (Herst. E. TOSSE & Co., Hamburg) sind Trockenextrakte aus Drogen in granulierter Form, die sämtliche Wert- u. Aromastoffe der Drogen einschließlich der sog. Ballaststoffe enthalten sollen. Sie werden hergestellt durch Extraktion der Drogen mit dem jeweils passenden Lösungsm. u. Eindicken der Extrakte ohne Hitze. 1 Teil dieser Etrate entspricht 2 Teilen Fluidextrakt bzw. 20 Teilen Tinktur. Im klin. Vers. haben sich die Etrate bewährt. (Med. Klinik 27. 1113—14. 24/7. 1931. Berlin, Rudolf-Virchow-Krankenh.) **FRANK.**

G. Kuhlmann, *Über den Indischen Nierentee Koemis-Koetjing.* Nach Tierverss. ist das Glucosid *Orthosyphonin* nicht der wirksame Bestandteil der Droge. Dieser ist leicht zersetzlich. Dampft man nämlich das stark diuret. wirkende Infus, selbst im Vakuum, zur Trockne, so ist der Rückstand unwirksam. Von einer guten Droge ist zu verlangen, daß sie mindestens 25—30% wss. Extrakt liefert. (Pharmaz. Ztg. 76. 367—69. 1/4. 1931. Marburg, Pharmakolog. Inst. d. Univ.) **HERTER.**

Hanns Will, *Über falsche Flores Cinae.* Es wird über ein santoninfreies Handelsmuster von *Flores Cinae* berichtet. Die Droge enthielt einen Körper vom F. 95—98°, der mit Brevifolin u. Artemisin nicht ident. war. (Apoth.-Ztg. 46. 549. 29/4. 1931. Hageda A.-G.) **HERTER.**

—, *Mitteilung aus dem Apotheken-Kontrollaboratorium. Beitrag I zum Spezialitätenregister.* *Alpydon-Tabletten* (HAESZLE): Diallylbarbitursäure-Amidopyrin, Dipropylbarbitursäure-Amidopyrin ana 0,063 g; Amidopyrin 0,034 g; Amylum 0,02 g je Tablette. *Animasa-Ampullen* (ORGANOTHERAPEUT. WERKE, Osnabrück): 1 ccm entspricht 0,5 g der Aortenintima u. -media, 1 g Blut u. 0,5 g Leber. Lösungsmittel 0,5%ig. Chloretonlsg. — *Animasa-Pulver* (Herst. ders.): Animasa (Extr. ex intima et media aortae) 10%o; Sacch. lact. 90%o. — *Animasa forte-Tabletten* (vgl. C. 1928. II. 1907): Extr. ex intima et media aortae 0,06 g; Jod 0,005 g, Brom 0,015 g, beide an Eiweiß gebunden, Nitroglycerin 0,001 g, Gelatina alba 0,005 g, Sacch. 0,25 g. F. tabl. Sacch. et Amyl. obd. — *Anthrax-Tabletten* (THERAPEUTIKA): FrangulaAnthraxglucoside 0,1 g, Extr. Aloes, Extr. Bellad. c. dextrin. exsicc. Ph. Hungar. IV, Carrageen ana 0,02 g, Podophyllin 0,01 g, Strychnin hydrochlor. 0,001 g. Sacch., Talc., Gummi arab. — *Aromatische Augenbad-Tabletten* (CURTA & Co., G. m. b. H., Berlin): Natr. benz., NaHCO₃, NaCl ana 24 g, B(OH)₃ 23 g, K₂SO₄ 1,7 g, Tinct. Croci 0,2 g, Lavendelöl 3,1 g. — *Asacarpinsirup* (A. S. A.): Extr. Fl. Droser., Extr. Fol. Jaborandi, Extr. Fol. Thymi ana 2,25 g, Spir. conc. 5 g, Glycerin 20 g, Menthol 0,01 g, Mel. depurat.

68,24 g. — *Biserierte Magnesia* (BISMAG LTD., London): Magn. carb. lev. 20 g, Magn. carb. pond. 30 g, NaHCO₃ 42 g, Bism. subcarb. 8 g. — *Calcium-Resorpta-Bohnen* (C. 1931. I. 483): Saponin; puriss. 4,20%; Calc. lact. 41,50%; Amyl. Maid. 4,20%. *Calcium Resorptasirup*: Saponin. puriss. 0,35%; CaCl₂ 3%, Sir. Rubi Idaei 25%, Sir. Sacch. 20%, Aqua dest. 51,65%. — *Cuprex* „farblos“ (E. MERCK, Darmstadt): Cupr. naphthen. 1%; Paraff. 54%; Dimethylketol. 15%; Tetrahydranaphthalin. 30%. — *Dermothermasalbe* (LUITPOLD-WERK, München): Mixtr. camph. thymolisat., Tinct. Caps., Tinct. Arnicae ana 20%; Sapo med. 38%, ad Lanol. 56%. — *Furunkel-u. Karbunkelpflaster* (P. BEIERSDORF & Co., A.-G., Hamburg 19): Resin. elast. 20%; Phenol 7,5%; Hydrargyr., Adeps Lanae ana 20%; Colophonium 12,5%, Rhiz. Irid. 20%. — *Formitrol-Tabletten* (Dr. A. WANDER, G. m. b. H., Bern-Osthofen): Formaldehyd 1,034%; Sacch. 87,75%, Acid. citric. 0,37%; Citronen-u. Pfefferminzöl q. s. — *Gravomit-Dragees* (TRES, Chem. Fabr., A.-G., Budapest): Cer. isovaler. 0,5 g, Acetylglycochol. 2,5 g, Fel. tauri sicc. 10 g, CaCO₃, Na₂CO₃ ana 2,5 g, Pulv. Cacao 5 g. (Vgl. C. 1929. II. 2223.) — *Ichtoxyll-Salbe* (ICHTHYOL-GES. CORDES, HERMANNI & Co., Hamburg): Ichtoxyll (C. 1925. I. 2245) 10 g; Calc. bor. 1 g, Aqua dest. 4,7 g; Vaselin. flav. 69 g, Lanolin 15,3 g. — *Inosepta* (LABOR. DU DR. DEBAT, Paris): Filtrat von Strepto- u. Staphylokokkenkulturen 40 g, Ad. Lanae c. aq. 600 g, Vaselin. flav. 300 g, Ol. Vaselin. flav. 100 g, Verbena- u. Lavendelöl q. s. — *Istizinpasta ad us. veter.* (Kapseln) (I. G. FARBENINDUSTRIE A.-G., Leverkusen): Istizin veter. (c. carbo pulv. 5%) 60%; Ad. lan. 270%, Ol. Rapae 13%. — *Nabrotin-Tabletten* (HÄSZLE): NaBr 1,2 g, NaCl 0,15 g, Extr. plant. 0,7 g, F. tabl. — *Neurinase* (Laboratoires GÉNÉVRIER, Paris): Diäthylmalonylcarbamidnatrium 0,2 g, Extr. Valer. 0,05 g, Sacch. lact. 0,13 g. — *Nitroscleran-Ampullen* (E. TOSSE & Co., Hamburg): NaNO₂ 100 g, Natr. phosph. 3,6 g, Kal. phosph. 2 g, NaCl 6 g, Aqua dest. ad 1000 g. — *Opcalcium-Granulat* (Laboratoires Dr. A. RANSON, Paris): Gland. parathyreoid. 0,2 g, Hypophys. cerebri 2 g, Gland. suparen. 5 g, Gland. thymi 10 g, CaF₂ 0,25 g, Mangan. nucleinic. 2 g, Ca₃(PO₄)₂ 12,5 g, Calc. glycerinophosph. 30 g, Vanillin 0,3 g, Carmin 0,25 g, Sacch. 937,5 g. — *Ormicet-Creme* (ALBERT MENDEL, A.-G., Berlin): Cera alb., Cetac. ana 0,96 g, Paraffin. solid. 2,76 g, Paraffin. liqu. 15,16 g, Natr. bor. 0,14 g, Alum. form. 0,56 g, Aqua dest. 1,45 g, künstliches Rosenöl 0,019 g. — *Ovoculin-Ampullen* (MEDIX): Ovarialhormon 40 M. E., Tricresol 1%, NaCl 0,9%. — *Pancrinol-Sirup* (DEBAT, Paris): Extr. jecor. dep. 20,55 g, Extr. lien. dep.; Extr. ren. dep. ana 6,85 g, Glycerin 50 g, Sir. sacch. aromat. 315,75 g. — *Petrolagar mit Alkali* (PETROLAGAR LAB. LTD., London N 16): Paraffin. liqu. 65%; Agar 0,352%; Natr. benz. 0,149%; Gummi arab. 0,245%; Saccharin. 0,051%; Glycerin 1,325%; Mg(OH)₂ 0,49%; Aqua dest. 32,38%, Aromatica 0,008%; *Petrolagar mit Phenolphthalein*: Paraff. liqu. 65%; Agar 0,352%, Natr. benz. 0,149%; Gummi arab. 0,245%; Sacch. 2,072%, Glycerin 0,4%, Phenolphthalein 0,324%; Aqua dest. 31,45%; Aromatica 0,008%. — *Protargol ad us. veter.* (Stäbchen) (I. G. FARBENINDUSTRIE A.-G., Leverkusen): Protargol 0,09 g, Amyl. 0,125 g, Sacch. lact. 1,135 g, Natr. bor. 0,45 g. Suppositorien: Protargol 0,25 g, Harnstoff 4,75 g, Gelat. ca 0,8 g, Ad. lan. ca 1,4 g, Aqua ca 0,3 g. — *Rheukomen* (ALBERT MENDEL, A.-G., Berlin): Ad. lanae 9,24 g, Vaselin. flav. 6,05 g, Benzyl. salic. 3,74 g, Jodaethyl. salic. 0,45 g, Aq. dest. 2,33 g, Acid. formic. (85%) 0,19 g. — *Spasmodurin-Kapseln* (Dr. R. u. Dr. O. WEIL, Frankfurt a. M.): Theobromin-Theophyllin. 0,15 g in Gelatine-kapseln. — *Sprehns Wurm-kapseln* (CHEM. FABR. MARIENFELDE, Berlin-Marienfelde): Tetrachloräthylen 81%; Paraffin. 18,5%; Ol. Croton. 0,5%. — *Stotal-Pulver* (AS TRA G. m. b. H., Wiesbaden): Beutel mit einem 100 g frischen Schweinemagen entsprechenden Inh. — *Swamp Root, Dr. Kilmers* (KILMER & Co.): Aloe 0,55 g, Ä. 16,56 g, Cort. Cinnamom. ceyl. 5,52 g, Bals. Copaiv., Bals. tolu. ana 2,3 g, Podophyllin 0,27 g, Rhiz. Rhei 37,17 g, Pyrol. betul. 0,92 g, Wacholderöl 11,96 g, Extr. fl. valer. 2,76 g, Extr. fl. Calumb. 14,72 g, Fol. Bucco 1,38 g, Scutellaria 2,76 g, Tereb. laric. 0,92 g; Lign. Sassafras. 2,76 g; Aqua dest. 81,15 g. — *Thyroxin-Lsg.* (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., Basel): Thyroxinnatr. synth. 0,0315 g, Glycerin. 5,65 g, Spir. conc. 1,25 g, Aqua dest. ad 15 ccm. — *Treubletten* (CHEM. PHARM. A.-G., Bad Homburg): Phenacetin 0,25 g, Acid. acetylosalic. 0,125 g, Codein. phosph. 0,01 g, Sal. Homburg. 0,07 g, Talc. Amyl., Sacch. — *Vacamid* (HÄSZLE): Bromvalerylcarbamid 0,3 g, Amyl. trit. 0,2 g. — *Vermitox-Kapseln* (A.-S. MUNKEN): 0,1; 0,15; 0,2 bzw. 0,5 ccm Tetrachloräthylen. — *Veropyron-Tabletten* (GEDEON RICHTER, Budapest): Diäthylbarbitursäure 0,15 g; Amidopyrin 0,35 g, Amyl. 0,1 g. (Svensk farmac. Tidskr. 35. 90—99. 20/2. 1931.)

—, *Neue medizinische Präparate*. *Viodar* (W. Martindale, London W 1): ölige Lsg. von freiem J (1 : 200 u. 1 : 1000). — *Lacquin* (COW and GATE, Ltd., London): Milchpulver mit $2\frac{1}{2}$ grains Chinin je Teelöffel. Nahrungsmittel u. Prophylacticum gegen Malaria. — *Byno Eugastrol* (ALLEN and HANBURY, Ltd., London): hochkonz. Schweinmagenextrakt zur Behandlung der perniziösen Anämie. (Manufacturing Chemist 2. 173—74. Juni 1931.)

Willy H. Crohn, *Neue Arzneimittel und Präparate*. Bericht über eigene Erfahrungen mit *Resyl* (C. 1931. II. 271), *Sedicyl* (C. 1930. I. 1825) und *Tresolar* (C. 1930. I. 1648). (Med. Klinik 27. 777—78. 22/5. 1931.)

—, *Pharmazeutische und andere Spezialitäten*. *Antipart* (Dr. RUDOLF REISZ, Rheumasan- u. Lenicetfabr., Berlin NW 87): schäumendes vaginales Desinficiens u. Anticoncepiens auf Basis von p-Toluolsulfonchloramidnatrium. — *Apoth. Fuhrmanns Tee* (Spec. vesicae Fuhrmannii): „Herniaria glabra, Mentha pip. Thümig., Tilia parvifol., Spec. Marienb. cps., Ilex paraguayensis St. Hil.“ Bei Blasen- u. Nierenleiden, Gicht usw.). — *Argentafol* (PAUL HARTMANN A.-G., Heidenheim a. Brz.): „Wundsilber nach Dozent Dr. BRUNO PFAB“. — *Arnusit* (Dr. WILLMAR SCHWABE, Leipzig): sterile Lsg. von bestimmten Inhaltsstoffen der Arnica montana. Subcutan bei Furunkel, Lymphadenitis, oberflächlichen Phlegmonen. — *Chinin-Weil* (Dr. R. u. Dr. O. WEIL, Frankfurt a. M.): Chinin. phenylchinolincarboicum. Antipyretikum, Antiphlogistikum u. Diuretikum. — *Combichin-Dragees* (Dr. GEISZLER & CO., Chem. Fabr., Essen): wirksame Bestandteile von *Secale cornut.* 0,012; Chinin. mur. 0,023; Extr. Gentian. 0,05; Ferr. oxydat. sacch. 0,035 je Stück. Dauerantirheumalikum bei Kopfschmerzen usw. — *Exophysin Merck* (E. MERCK, Chem. Fabr., Darmstadt): Gesamtextrakt aus dem Hypophysenhinterlappen. 1 ccm = 3 VOEGTLIN-Einheiten. — *Gastretten* (C. 1929. I. 196) sind jetzt auch als Suppositorien im Handel. — *Gynophysin Merck* (E. MERCK, Darmstadt): wehenerregendes Hormon des Hypophysenhinterlappens. Bei allen Phasen der Geburt. — *Intrasept* (Dr. RUDOLF REISZ, Berlin NW 8): NH_4 -Verbb., J, Campher, Pfefferminzöl u. Theophyllinnatriumsalicylat. Fl. Gegen Schnupfen usw. — *Jod-Eigon-Zäpfchen* (CHEM. FABR. HELFENBERG A.-G., vorm. EUGEN DIETERICH, Helfenberg b. Dresden) enthalten je 0,150 g Jod. Zur rektalen J-Behandlung unter Vermeidung gastr. Erscheinungen. — *Lippengletscherbrandsalbe nach Knoop* (HENSELWERKE, Cannstatt): Acid. carbolic. 5,0; Sulf. praecip. 7,5; Pasta Zincii ad 60,0. — *Ovo-Sedicyl* (CHEM. FABR. DR. JOACHIM WIERNIK & CO. A.-G., Berlin-Waidmannslust): neben 0,020 g Sedicyl (vgl. vorst. Ref.) 0,025 g Ovar. sicc. u. 10 M.-E. biolog. standardisiertes Ovarialhormon. Gegen klimakter. Ausfallserscheinungen. — *Panthesin-Balsam* (SANDOZ A.-G., Nürnberg): Panthesin (N-Diäthylleucinoester der p-Aminobenzoesäure) in gut resorbierbarer Salbengrundlage. Bei Arthritiden, Neuralgien, Sonnenbrand usw. — *Plasmochin-Silbertonicum* (I. G. FARBEN-INDUSTRIE AKT.-GES., Pharm. Abt., Leverkusen a. Rh.): Kombination von Plasmochin, Chinin, Fe, As u. Strychnin. Zur Nachbehandlung u. Prophylaxe der Malaria. — *Provaginal* (P. MAGNI, Frankfurt a. M.): Acid. lact., Kaliumpersulfat u. Glycerinmasse in Form von Ovalen. Bei Entzündungszuständen der Vagina. — *Salimor* (LI-IL-WERKE G. m. b. H., Dresden N 23): Salicylmoorextraktbad. — *Tee Franklin* (E. MEERSTEIN, Dresden-A.): Cassia angustifolia 41,25; Agropyrum repens 41,25; Mentha pip. 1,5; Melissa officinalis 2,5; Hyssopus officinalis 2; Pimpinella anisum 1,5; Coriandrum sativ. 2,5; Foeniculum dulce 4; Cuminum cyminum 1,5; Chelone glabra 2. Gegen Leber- u. Nierenleiden, Verstopfung. — *Ulcrun* (Linimentum Ulcrum [H. G.]) (HRISAN-GES., Leipzig C 1): Fette, Harze, ZnO, Bals. peruv., Plumb. acet., Alum. acet., Eucerin. anhydr., Ammon. sulfo-ichth., Desodorantien. Bei Ulcus cruris. — *Vasophysin Merck* (E. MERCK, Darmstadt): blutdrucksteigerndes, diuresehemmendes, Darmperistaltik anregendes Prinzip des Hypophysenhinterlappens (Vasopressin). Bei postoperativer Darmlähmung, Diabetes insipidus, aton. Obstipation. 1 ccm = 5 VOEGTLIN-Einheiten. (Pharmaz. Ztg. 76. 697—98. 17/6. 1931.)

E. V. Christensen, *Tonicum DAK*. Angaben über Untersuchung des schweizer. Präparats Tonicum u. Ausarbeitung einer Vorschrift zur Darst. desselben im Kontrolllaboratorium des Apotheker-Ver. Dänemarks (D. A. K.). (Arch. Pharmac. og Chem. 38. 247—52. 1/7. 1931.)

Wolfgang Embacher, *Erfahrungen mit der Schwefelsalbe Catamin*. *Catamin* (Herst. I. D. RIEDEL, Berlin) ist eine 10% ZnO u. 5% S in kolloidaler Verteilung enthaltende Salbe. Krätzemittel. (Med. Welt 5. 999. 11/7. 1931. Himmelberg, Kärnten.)

FRANK.

E. Merck (Erfinder: **Otto Dalmer** und **Hermann Horn**), Darmstadt, *Herstellung von in Wasser löslichen und beständigen Komplexverbindungen des fünfwertigen Antimons*, dad. gek., 1. daß man aliphat. mehrwertige Alkohole oder Zuckerarten mit *Antimon-säure* (I) oder mit deren anorgan. oder organ. Salzen oder mit Sb-Pentahalogeniden oder mit Alkoholaten des 5-wertigen Sb unmittelbar oder in einem Lösungsm. in Rk. bringt u., falls dabei saure Prodd. entstehen, deren Überführung in den neutralen Zustand beabsichtigt ist, gleichzeitig oder nachträglich anorgan. oder organ. Basen zusetzt, daß man die genannten aliphat. Komplexbildner mit Salzen der I umsetzt, die auf ein Grammatom Sb annähernd 1 Grammäquivalent Base enthalten. — Z. B. trägt man frisch gefällte I bei 140° in *Äthylenglykol* ein, dest. dann soviel Lösungsm. im Vakuum (600 mm) ab, daß der Kp. des Glykols wieder erreicht wird, worauf man mit NaOH gegen Lackmus schwach alkal. macht. Dann wird in A. gel., filtriert, mit Ä. gefällt; das *Prod.* enthält 22,51% Sb, 27,35% C, 6,12% H, 1 Grammatom Na auf je 1 Grammatom Sb. — 100 Teile NaH_2SbO_4 werden in eine sd. Lsg. von 124,2 Teilen *Mannit* (II) in 600 Teilen W. langsam eingetragen. Nach Erkalten wird filtriert, das Filtrat im Vakuum eingengt. Das *Prod.* enthält 21,52% Sb. — In gleicher Weise kann man mit *Lävulose* umsetzen oder *prim. Mg-Antimoniat* in Rk. bringen. — In eine wss. Lsg. von *Piperidin* trägt man bei 90° frisch gefällte I ein u. dampft am W.-Bad ein. Das *Prod.* wird mit II gel. u. eingedampft, wobei eine *Komplexverb.* mit 21,1% Sb-Geh. entsteht. — Eine Lsg. von SbCl_5 in absol. A. wird mit *Äthylenglykol* versetzt, mit NaOH (absol. alkoh. Lsg.) auf 75° erwärmt, neutralisiert, im Vakuum eingengt u. mit Ä. gefällt. Das *Prod.* wird mit A. u. Ä. gewaschen. — Man löst Na in absol. A., trägt SbCl_5 in absol. A. ein u. vereinigt beide Lsgg. Hierauf filtriert man den Nd. ab u. setzt die erhaltene, Cl-freie Lsg. des $\text{Na}[\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_6]$ mit einer sd. wss. Lsg. von *Traubenzucker* um. Es entsteht ein *Prod.* mit 16,0% Sb. — Ebenso kann man *Milchzucker* in Rk. bringen. Man kann auch die Salze des Sb u. organ. Basen wie *Piperazin*, *Diäthylamin*, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_5$ verwenden. — Die Verb. sollen zu therapeut. Zwecken Verwendung finden. (D. R. P. 525 651 Kl. 12 o vom 17/11. 1926, ausg. 1/7. 1931.)

ALTPETER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Darstellung von Aminoalkoxyarylochinolinen* durch Einw. von Aminoalkylierungsmitteln auf Oxyarylochinoline oder Einw. von Aminoalkoholen auf Halogenarylochinoline oder von Aminen auf Halogenalkoxyarylochinoline oder Aufbau der Prodd. durch Ringschluß. — Z. B. wird *2-Phenyl-7-oxychinolin* (I) mit *Chloräthyl-diäthylaminhydrochlorid* (II) u. K_2CO_3 in Aceton einige Stdn. zum Sieden erhitzt. Das entstandene *2-Phenyl-7-diäthylaminoäthoxychinolin* ist wl. in W., ll. in organ. Lösungsm., Säuren, bildet ein Dihydrochlorid vom F. 230—231°. Die Verb. entsteht auch durch Erhitzen von *2-Phenyl-7-bromäthoxychinolin* (dargestellt aus I u. *Äthylbromid* in A., F. 112—113°) u. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$. — Erhitzt man *2-Chlor-3-phenylchinolin* (F. 54—55°, dargestellt aus *3-Phenylcarbostyryl* u. POCl_3) mit *Diäthylaminoäthanol*, so erhält man das *2-Diäthylaminoäthoxy-3-phenylchinolin*, F. des Hydrochlorids 150—151°. — Aus *2-(p-Oxyphenyl)chinolin* u. II in Ggw. von wss. NaOH erhält man durch mehrstd. Rühren bei schwach erhöhter Temp. das *2-(p-Diäthylaminoäthoxyphenyl)chinolin*, dessen Monohydrochlorid bei 209—210° schm. — Erhitzt man *p-Piperidyläthoxyanilinhydrochlorid* (F. der freien Base 66—67°, dargestellt durch Verseifung des *p-Acetylaminophenols*) mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ u. A. zum Sieden u. tropft *Brenztraubensäure* (in A. gel.) hinzu, so erhält man *2-Phenyl-6-piperidyläthoxychinolin-4-carbonsäure*, Krystalle aus A., F. 220—221°, wl. in W., bildet ein wl. Hydrochlorid. — Ebenso lassen sich ferner herstellen: *2-Phenyl-6-diäthylaminoäthoxychinolin*, gelbliches Öl, F. des Dihydrochlorids 211—212°, — *4-Phenyl-7-diäthylaminoäthoxychinaldin* (aus *4-Phenyl-7-oxychinaldin*, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 36 [1903]. 2452); farbloses Öl, das Dihydrochlorid schm. bei 250—251°, — *4-Phenyl-7-dicyclohexylaminoäthoxychinaldin*, farblose Krystalle, F. 104—105°, F. des Dihydrochlorids 110°, — *2,4-Di-(diäthylaminoäthoxy)-3-phenylchinolin*, gelbliches Öl, Kp.₄ 208—210°. — Die Ausgangsstoffe zu den beiden letzten Verb. werden folgendermaßen erhalten: *Dicyclohexylaminoäthanol* wird mit *Thionylchlorid* in die *Chloräthylverb.* verwandelt, farblose Krystalle, F. 186°. — *2,4-Dioxy-3-phenylchinolin* wird mit POCl_3 in die *2,4-Dichlorverb.* verwandelt, F. 94°. — Die Verb. sollen therapeut. verwendet werden. (E. P. 349 761 vom 16/5. 1930, Auszug veröff. 2/7. 1931. Schwz. Prior. 16/5. 1929.)

ALTPETER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von basischen Chinolincarbonensäureabkömmlingen*. *2-Chlorchinolin-4-carbonsäureanilid*

wird mit β -Piperidinoäthanol, in welchem Na gel. ist, bis zur Beendigung der NaCl-Abspaltung erhitzt. Das 2-Piperidinoäthoxychinolin-4-carbonsäureamid bildet fast farblose Krystalle, F. 172°, ll. in Bzl., A., w. Essigester, wl. in W. — Aus β -Diäthylaminoäthanol u. 2-Chlorchinolin-4-carbonsäureäthylamid erhält man in gleicher Weise ein dickes, gelbes Öl, ll. in organ. Lösungsm., wl. in W., läßt sich mit PAc. reinigen. — Ferner lassen sich darstellen: 2-Dimethylaminoäthoxychinolin-4-carbonsäureamid, F. 147°, — 2-Diäthylaminoäthoxychinolin-4-carbonsäureäthylamid, F. 142°, sowie das entsprechende Diisoamylamid, $Kp_{0,015}$ 185°, — Benzylamid, F. 106° (aus dem Benzylamid der 2-Chlorchinolin-4-carbonsäure (I), F. 217°), — Äthylbenzylamid, Öl (aus dem Äthylbenzylamid von I, F. 110°), — β -Phenyläthylamid, F. 87° (aus dem β -Phenyläthylamid von I, F. 161°), — Di- β -phenyläthylamid, dickes, gelbes Öl (aus dem Di- β -phenyläthylamid von I, F. 105°), — ac-Tetrahydro- β -naphthylamid, F. 113° (aus dem Tetrahydro-naphthylamid von I, F. 182°), — 2-Aminoäthoxychinolin-4-carbonsäureamid, F. 215°, — 2-Diäthylaminoäthoxychinolin-3-carbonsäureamid, F. 69°, aus dem 2-Chlorchinolin-3-carbonsäureamid, F. 184°. (E. P. 346 180 vom 17/4. 1930, Auszug veröff. 30/4. 1931. Schwz. Prior. 17/4. 1929. Zus. zu E. P. 270 339; C. 1929. I. 2922.) ALTPETER.

Willard. L. Vogel und Paul W. Prutzman, Los Angeles, V. St. A., Darstellung von 2-Carboxyphenylchinolin-4-carbonsäure. 1 Mol. 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure wird mit 1 Mol. Na-Salicylat in absol. CH₃OH oder A. auf 60° bis höchstens 70° erhitzt. Nach Erkalten der M. läßt man 24 Stdn. stehen, trennt die Krystalle ab u. trocknet sie bei höchstens 75°. Das Prod. hat die Zus. C₁₇H₁₁O₄N, Mol.-Gew. etwa 293; es soll als Zwischenprod. zur Herst. von Heilmitteln dienen. (A. P. 1 810 261 vom 22/5. 1928, ausg. 16/6. 1931.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Louis Benda**), Darstellung haltbarer zur Injektion geeigneter Lösungen von p-dialkylammoarylphosphinigsäuren Salzen. (Russ. P. 17 615 vom 15/3. 1929, ausg. 30/9. 1930. D. Prior. 24/3. 1928. — C. 1930. II. 92 [Oe. P. 116 210].) RICHTER.

Knoll A.-G., Ludwigshafen a. Rh., Herstellung der Co-Zymase aus wss. Extrakten geeigneter Ausgangsstoffe, wie Hefe, Muskelsubstanz, Leber u. dgl., nach Behandlung mit l. Pb- oder Ag-Salzen, dad. gek., 1. daß diese Lsg. unmittelbar oder unter Zwischenschaltung einer Fällung mittels Hg-Salzes mit Pikrinsäure gefällt u. die abgeschiedenen Pikrate durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden, worauf man das am leichtesten l. Pikrat durch komplexe Säuren zerlegt, — 2. daß man die wirksame Substanz als Salz der Kieselwolframsäure oder einer anderen komplexen Säure in bekannter Weise isoliert. — Z. B. wird eingedunsteter Hefeextrakt durch Kolloidummembranen gegen W. dialysiert. Das Dialysat wird mit k. gesätt. Pb-Acetatlg. gefällt, das Filtrat nochmals mit Pb-Acetat gefällt, u. dann mit NaOH bis pH = 10 versetzt. Die nunmehr entstehende Fällung enthält die Co-Zymase; sie wird mit W. aufgeschlämmt, mit H₂SO₄ gegen Methylorange angesäuert, vom PbSO₄ abfiltriert u. unmittelbar oder nach Zugabe von Hg(NO₃)₂ mit Pikrinsäure gefällt. — Durch stufenweises Fällen gelingt es, besonders wirksame Fraktionen anzureichern, die dann gemäß Anspruch 1 zerlegt werden. — Frisch nach dem Schlachten entnommenes Muskelfleisch wird von Fett mechan. befreit, mit 10/100 g. NaCl-Lsg. 4 Min. bei 95—100° extrahiert; der abgeseibte Kochextrakt wird mit Eg. beim isoelekt. Punkt gefällt, eingengt, dialysiert u. wie oben aufgearbeitet. — Leber wird in frischem Zustand in kochendes W. eingetragen, nach 5 Min. rasch abgekühlt u. der Extrakt nach Fällung mit CH₃COOH wie oben weiter verarbeitet. — Es gelingt, die Wrkg. um etwa das 200-fache relativ zu vergrößern. (D. R. P. 529 319 Kl. 12 p vom 16/7. 1927, ausg. 11/7. 1931.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Schilddrüsenpräparaten. Wss. Extrakte werden mit (NH₄)₂SO₄-Lsgg. oder Lsgg. anderer ll. Salze versetzt, die Ndd. abgetrennt u. die Filtrate mit Salzlsgg. fraktioniert gefällt, wobei das Gesamtvolumen der zugeführten Salzlsgg. 80% des Extraktvolumens nicht überschreiten soll. — Die so erhältlichen Prodd. haben die Eigg. von Jodalbumosen mit 0,6—0,8% J-Geh., sind in reinem W. kolloidal l. mit schwach grünlicher Färbung u. besitzen etwa 1/3 der Wirksamkeit einer gleichen Gewichtsmenge Thyroxin. (E. P. 349 966 vom 28/2. 1930, Auszug veröff. 9/7. 1931. D. Prior. 28/2. 1929.) ALTPETER.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, Herstellung von therapeutisch wertvollen Stoffen. Man behandelt wss. Extrakte oder mittels Salzlsgg. erhaltene Extrakte von Organen des Zentralnervensystems, z. B. Gehirn u. dgl., der Wirbeltiere mit organ. Fl., z. B. 96%ig. A., wodurch die wirksame Substanz niedergeschlagen wird. Der weißliche Nd. wird nach 3 Stdn. zentrifugiert, mit A. gewaschen, u. nimmt beim Trocknen eine

bräunliche Farbe an, die beim Zerkleinern der M. wieder weißlich wird. (E. P. 349 257 vom 25/4. 1930, ausg. 25/6. 1931. D. Prior. 7/6. 1929.) SCHÜTZ.

Karl Stejskal, Wien, *Herstellung eines percutanen Nährmittels*. (Holl. P. 22 940 vom 10/5. 1927, ausg. 16/3. 1931. Oe. Prior. 17/5. 1926. D. R. P. 521 683 Kl. 53 i vom 8/3. 1927, ausg. 26/3. 1931. Oe. Prior. 17/5. 1926. — C. 1928. II. 1158 [F. P. 634 502, Oe. P. 109 714].) SCHÜTZ.

Marguerite Charlotte Boulard, Frankreich, *Schönheitsmittel*. Das Mittel besteht aus gleichen Teilen einer Lsg. von *Thiosinamin* in A. u. Sirup. (F. P. 706 185 vom 17/1. 1930, ausg. 19/6. 1931.) SCHÜTZ.

Frederick C. Weber, New York, *Desodorisierendes Pulver für kosmetische Zwecke*. Das Mittel besteht aus einem die Haut geschmeidig machenden Pulver, z. B. 85 bis 88 Teilen *Talkum*, 10 Teilen *ZnO*, ferner 1—2 Teilen *Paraformaldehyd* u. 1—2 Teilen *Hexamethylenetetramin*. (A. P. 1 813 004 vom 3/3. 1927, ausg. 7/7. 1931.) SCHÜTZ.

Otto Gessner, Die Gift- und Arzneipflanzen von Mitteleuropa. Mit bes. Berücks. ihrer Wirkungen. Heidelberg: Carl Winter 1931. (VIII, 347 S.) kl. 8°. Lw. M. 9.50.

G. Analyse. Laboratorium.

Hans Caspary, *Mikropipetten mit gebogener Glasspitze*. Beschreibung mit Abb. einer gebogenen Glasspitze zur Füllung von Mikropipetten. (Med. Klinik 27. 1152. 31/7. 1931. Königsberg i. Pr.) FRANK.

Fritz Kutter und **Heinr. Siegfried**, *Temperaturkontrolle*. Zur Temperaturkontrolle in Trockenschränken u. Wasserbädern empfiehlt der Vf. eine Einrichtung, die man sich aus einem S-Rohr herstellen kann, in das 3 Pt-Drähte eingeschmolzen sind, u. dessen einer Schenkel in ein mit W. gefülltes Gefäß taucht, während der andere zugeschmolzen ist. Das S-Rohr ist bis zu einer bestimmten Höhe mit Hg gefüllt, u. die Drähte sind über einen Schalter mit einer Batterie u. Alarmglocke verbunden, in das Glasgefäß taucht ein zweites Rohr ein, daß die Verb. mit dem Trockenraum herstellt. Bei Temperaturschwankungen von $\pm 2^\circ$ gibt die Glocke Alarmzeichen. (Schweizer Brauereirdsch. 42. 151. 20/7. 1931. Zürich.) JUNG.

Paul S. Roller, *Ein genau und mit Luft arbeitender Trennapparat für feine Pulver*. Es wird ein App. beschrieben, in dem durch einen Luftstrom sehr feine Pulver in Fraktionen verschiedener Korngröße zerlegt werden können. Der App. gestattet bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 140 l pro Min. 135 g Pulver zu zerlegen u. den %-Geh. an Teilchen von 0—5, 5—10, 10—20, 20—40, 40—60 u. über 60 μ zu bestimmen (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 212—16. 15/4. 1931. New Brunswick, N. J., Nonmetallic Minerals Experiment Station, U. S. Bureau of Mines.) DÜSING.

Paul Prausnitz, *Praktische Erfahrungen über die Filtration mit keramischen und Glasfiltergeräten*. Beschreibung von Geräten, deren Herst. u. Verwendung. (Keram. Rdsch. 39. 419—23. 16/7. 1931. Jenaer Glaswerk, SCHOTT & GEN.) SALMANG.

—, *Apparatur zur Zirkulierung von Flüssigkeiten unter konstantem Druck in einem abgeschlossenen System*. (Science 73. 566. 22/6. 1931. Rockefeller Inst. für Med. Res.) LESZYNSKI.

W. Świątosławski, *Über einen modifizierten Engler-Destillierkolben*. Der Dampf wird in die Mitte des Kühlers geleitet, so daß seine Überhitzung u. das Rückfließen in den Dest.-Kolben vermieden wird. Der kondensierte Dampf fließt in den Tropfenzähler. Durch einen Dreiweghahn am unteren Ende des Kühlers kann das Auffangen der Fraktion jederzeit unterbrochen u. das Kondensat in den Dest.-Kolben zurückgeleitet werden. (Roczniki Chemji 11. 543—44. 1931. Warschau, Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

S. Erk, *Über die Abweichungen des Druckabfalls in Capillaren vom Poiseuilleschen Gesetz*. Vf. behandelt die Korrekturen, die bei Viskositätsmessungen in Capillaren wegen der kinet. Energie der Fl. angewendet werden müssen. (Journ. Rheology 2. 205—09. April 1931. Berlin, P. T. Reichsanst.) EISENSCHITZ.

W. Maass, *Bestimmung des spezifischen Gewichtes von starren Körpern*. Das zu untersuchende Material (starre, hochviscose oder salbenartige Stoffe) wird in einen Stannioltiegel luf- u. wasserfrei eingetragen bzw. durch längeres Erhitzen auf 70—100° oberhalb des F. von Luft u. Feuchtigkeit befreit u. dann mittels der WESTPHALschen Waage das spezif. Gewicht durch Eintauchen in W. bestimmt. Für die Verwendung einarmiger spezif. Waagen nach WESTPHAL wird Gebrauchsanweisung gegeben.

(Chem. Fabrik 4. 318. 29/7. 1931. Harburg-Wilhelmsburg, Ebano Asphalt-Werke A.-G.) R. K. MÜLLER.

Edward R. Schwarz, *Vereinfachte Technik für die Herstellung von stereoskopischen Mikrophotogrammen*. Ausführliche Beschreibung der Herst. von stereoskop. Mikrophotogrammen ohne Spezialapparaturen. (Amer. Dyestuff Reporter 20. 451—55. 20/7. 1931.) FRIEDEMANN.

O. L. Evenson und **R. H. Nagel**, *Die Benutzung von Puffern bei der Bestimmung von Farbstoff mit Titantrichlorid*. II. (I. vgl. C. 1929. I. 416.) Vff. untersuchen, welches die geeignetsten Puffersalze sind für die Titration der Färbung von Triphenylmethan- u. anderen Farbstoffen mit eingestellten $TiCl_3$ -Lsgg. Die Puffersalze haben dabei nicht nur die Aufgabe, die p_H -Konz. zu regulieren, sondern sie sollen auch die Red. des Farbstoffs beschleunigen. In einer tabellar. Übersicht wird gezeigt, welche von den Puffersalzen Na-Citrat, Na-Bitartrat, Rochellesalz, K-Antimonyltartrat, Na-Tartrat Na-Tetraborat, Na-Bicarbonat u. Ca-Glucosol für die Titration der verschiedenen, Farbstofflsgg. jeweils die geeignetsten sind. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 167—69. 15/4. 1931. Washington, D. C., Food and Drug Administration, U. S. Department of Agriculture.) DÜSING.

W. B. Bollen, *Verbesserte Wasserstoffelektrode zur Bestimmung der p_H -Konzentration*. Beschreibung einer Wasserstoffelektrode mit folgenden besonderen Merkmalen: 1. Die KCl-Kalomellsg. der Kalomelektrode steht mit der Salzbrücke durch eine poröse Platte in Verb. 2. Die Salzbrücke gestattet, gut reproduzierbare Fl.-Verbb. herzustellen. 3. Ein Rührer sorgt dafür, daß zentrifugal durch den Raum der Wasserstoffelektrode ein kleines, konstantes Vol. an Wasserstoff unter konstantem Druck durchtritt. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 203—09. 15/4. 1931. Moscow, Idaho, Agricultural Experiment Station.) DÜSING.

Wolfgang Ponndorf, *Feintitration*. I. Vf. diskutiert die Fehler der maßanalyt. Bestst. u. strebt weitgehende Beseitigung der Fehler (Meßgeräte, Ablesung, Ursubstanz) an. Folgende Titrationsmethoden werden neu ausgearbeitet u. auf ihre Brauchbarkeit geprüft: Ag—NaCl (0,1—0,2 $\%$ genau), Ag—KJ (0,3 $\%$), Ag—HJ (0,1 $\%$), Jodide—Thiosulfat (0,1 $\%$), Thiosulfat—Bichromat (0,1 $\%$). Die Reindarst. verschiedener Ursubstanzarten wird beschrieben. (Ztschr. analyt. Chem. 84. 289—335. 1931. Eppendorf, Krankenhaus.) LORENZ.

W. P. Semljanitzyn, *Maßanalytische Bestimmung von Aluminiumsulfat und Natriumacetat*. Das Al_2O_3 wird mit Kalkwasser titriert; das Kalkwasser wird mit 0,1-n. HCl titriert, die verbrauchte $Ca(OH)_2$ -Menge, ausgedrückt in 0,1-n. HCl, mit dem Al_2O_3 -Faktor (= 0,000 747) multipliziert u. auf die Al-Sulfat-Einwaage umgerechnet. — 2 g Na-Acetat werden erst vorsichtig erwärmt, wobei das Salz zu Na_2CO_3 u. Aceton zers. wird. Nach Verbrennen des Acetons wird leicht geblüht u. die Soda mit n. HCl titriert. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 8. 629. 15/4. 1931.) SCHÖNFELD.

I. W. Kulikow und **S. W. Panowa**, *Untersuchungen im Gebiete der Indicatoren*. II. β -Dinitrophenol. (I. vgl. C. 1930. I. 2127.) Die Höchstausbeuten an β -Dinitrophenol bei Nitrierung von o-Nitrophenol erhält man bei Anwendung einer HNO_3 1,37—1,40 bei 60—65 $^\circ$ in Ggw. von Essigsäure (vgl. HÜBNER, SCHNEIDER (LIEBIGS Ann. 167 [1873]. 100). Für die Trennung von α - u. β -Dinitrophenol eignet sich sehr gut die von HOLLEMAN (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 21 [1902]. 432) vorgeschlagene, von den Vff. etwas modifizierte Methode. Die reinsten β -Dinitrophenolpräparate hatten den F. 64,0 $^\circ$ (korr.); Dissoziationskonstante $k = 1,7 \cdot 10^{-4}$. Reinheitsprüfung: 0,25 g Substanz müssen in 5 ccm absol. Bzl. klar l. sein; die Asche darf nicht über 0,1 $\%$ betragen. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 406. Transact. Inst. Pure Chem. Reagents Nr. 10. 36—45. 1930.) SCHÖNFELD.

I. W. Kulikow und **A. G. Pukirew**, *Untersuchungen im Gebiete der Indicatoren*. III. Jodeosin. (II. vgl. vorst. Ref.) Der Jodgeh. verschiedener Jodeosinpräparate schwankte von 55,40 bis 60,74 $\%$, jedoch war das ohne Einfluß auf den Umschlag bei der Titration. Die Empfindlichkeitsprüfung (vgl. E. MERCK, Prüfung chem. Reagenzien [1922], S. 143) wurde folgendermaßen vorgenommen: In einem farblosen Glas wurden 100 ccm W. + 30 ccm neutraler Ä. mit 5 Tropfen Jodeosin (1 g in 500 A.) versetzt u. 0,01-n. HCl bis zur Entfärbung des W. zugesetzt. Weitere 5 Tropfen Indicator dürfen das W. nicht färben. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 406. Transact. Inst. Pure Chem. Reagents Nr. 10. 46—52. 1930.) SCHÖNF.

Elemente und anorganische Verbindungen.

W. D. Collins, Gregory P. Baxter, H. V. Farr, J. V. Freeman, Joseph Rosin, G. C. Spencer und Edward Wichers, *Über die an analytische Reagentien zu stellenden Anforderungen.* 60%ig. Lösung von Überchlorsäure, Cadmiumchlorid ($\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) Chromtrioxyd, Bleichromat, Bleinitrat, Magnesiumoxyd, Mercurichlorid, Mercurochlorid, Natriumnitroferricyanid, Urannitrat. Zusammenstellung von Rkk. zur Reinheitsprüfung der genannten analyt. Reagentien. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 221—24. 15/4. 1931. American Chemical Society, Committee on Analytical Reagents.) DÜSING.

S. L. Malowan, *Molybdänblau und seine Bedeutung für die analytische Chemie.* (Vgl. C. 1931. II. 973.) Zusammenfassende Darst. der Chemie des Molybdänblaus u. seiner Verwendung in der analyt. Chemie. (Ztschr. analyt. Chem. 84. 209—17. 1931.) LORENZ.

E. A. Nikitina und A. W. Babajewa, *Quantitative Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure in Gegenwart von Chromsalzen.* Die $\text{SO}_4^{''}$ -Best. in Ggw. von CrCl_3 als BaSO_4 gibt brauchbare Resultate, wenn man die Fällung langsam in der Kälte mit 1%ig. BaCl_2 vornimmt. Chromate müssen zuvor in essigsäurem Medium reduziert werden. Die Ausfällung der H_2SO_4 erfolgt nach Red. mit 1%ig. BaCl_2 in der Kälte oder 1%ig. Ba-Acetat in der Wärme. Die Lsg. der chromsauren Salze im Gemisch mit Sulfaten kann in Ggw. von HCl mit A. reduziert werden u. dann muß aber das Cr mit NH_3 als Hydroxyd ausgeschieden werden. Das Verf. ist umständlich. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 406. Transact. Inst. Pure Chem. Reagents Nr. 10. 9—20. 1930.) SCHÖNFELD.

A. W. Frost, *Über die Analyse von Alkalifluoriden (Kalium- und Natriumfluorid).* Nachgeprüft wurde die gravimetr. Fluoridbest. als CaF_2 , als PbClF , $\text{ThF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaHF_2 (bei NaF) u. die volumetr. Best. als CaF_2 . Die Best. als CaF_2 , PbClF u. mittels ThO_2 liefert sehr genaue Werte; die Best. als NaHF_2 erreicht nur eine Genauigkeit von 0,1 bis 0,4%. Für die gleichzeitige Best. von $\text{SiF}_6^{''}$ u. HF ist die Methode von FLISIK (C. 1925. I. 2395) hinreichend genau. Die Methode von FLISIK zur SO_4 -Best. in Fluoriden ist ungenau, da ein Teil des $\text{SO}_4^{''}$ vom CaF_2 als CaSO_4 mitgerissen wird. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 406. Transact. Inst. Pure Chem. Reagents Nr. 10. 53—61. 1930.) SCHÖNFELD.

Konstantin G. Makris, *Eine neue colorimetrische Bestimmung des Ammoniaks.* Der von Vf. (C. 1930. II. 2161) angegebene NH_3 -Nachw. mittels AgNO_3 -Tannin läßt sich zur colorimetr. NH_3 -Best. verwenden. — Die NH_3 -haltige Lsg. wird über MgO dest., die ersten 50 ccm des Destillats werden zur Best. verwendet. 0,00005 g NH_3 in 1 ccm des Destillats sind bestimmbar. (Ztschr. analyt. Chem. 84. 241—42. 1931. Piraeus, Wissenschaftl. Labor. MAKRIS u. KOPAKAKIS.) LORENZ.

I. M. Korenman, *Chinolin als mikrochemisches Reagens auf einige Schwermetalle.* Mikrochemie 9. 223—28. 1931. Odessa, Forschungskatheder für pharmazeut. Chemie. — C. 1931. I. 318.) DÜSING.

Roland Rusk Mc Laughlin, *Die Mikrobestimmung des Bariums.* Es werden die Bedingungen angegeben, unter denen geringe Mengen Ba als BaSO_4 quantitativ bestimmt werden können. Es braucht nur soviel Substanz verwendet zu werden, daß ca. 20 mg BaSO_4 gebildet werden. Zur Vermeidung von Fehlern muß das unter bestimmten Bedingungen gefällte BaSO_4 vor der Filtration 6—8 Stdn. auf ca. 90° erhitzt werden, wobei das Volumen der Fl. von ca. 120 ccm auf ca. 20 ccm verringert wird. Nach Stehen über Nacht bei 0° wird filtriert u. das Filtrat noch ein zweites Mal durch das Filter gegossen; Trocknen des Filters, vorsichtiges Veraschen im Platintiegel, Abkühlen, Zufügen von 2 Tropfen W., 4 Tropfen 2-n. HCl u. 4 Tropfen 2-n. H_2SO_4 , erst schwach erhitzen mit kleiner Flamme, dann zum Verreiben der H_2SO_4 kräftig 20—25 Min. elektrisch. Starkes Erhitzen mit dem Bunsenbrenner verursacht Fehler, da durch reduzierende Flammengase etwas BaSO_4 zu BaS reduziert wird. (Biochemical Journ. 25. 307—09. 1931. London, Lister Inst., Biochemical Department.) KOB.

August Rauch, *Über alkalimetrische Magnesiumtitration und die Bestimmung des Chlormagnesiumgehaltes in Carnallit.* Vf. bestimmt den MgCl_2 -Geh. im Carnallit durch Lösen des carnallit. MgCl_2 in A. mit darauffolgender alkalimetr. Mg-Best. nach WILLSTÄTTER u. WALDSCHMIDT-LEITZ (C. 1923. II. 605). Der gepulverte Carnallit (2—4 g) wird in einer Porzellanreischale mit 96%ig. A. (10—20 ccm) verrieben, in einen 100 ccm-Meßkolben gefüllt, mit A. geschüttelt u. aufgefüllt. 20—50 ccm des Filtrats werden titriert. Die Titration wird in etwa 70% alkoh. Lsg. vorgenommen;

zu der Lsg. wird Thymolphthalein u. dann 1—2 cem Lauge über die zur Blaufärbung nötige Laugenmenge zugegeben. Die Lsg. wird nun zum beginnenden Sieden erhitzt, 10—15 Min. mit Schutz vor CO_2 stehen gelassen u. dann mit Säure zurücktitriert. (Ztschr. analyt. Chem. **84**. 336—47. 1931. Clausthal, Bergakademie, Chem. Inst. Kali-Labor.)

LORENZ.

W. Geilmann und **F. Weibke**, *Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums*. II. Die Bestimmung des Rheniums als Nitronperrhenat nach vorhergehender Fällung als Sulfid. (I. vgl. C. 1931. I. 116.) Re-Sulfid läßt sich nur schwierig in geeignete Wägungsform überführen. Da die Oxydation des Sulfids zu Perrheniumsäure leicht durchzuführen ist, u. letztere als Nitronperrhenat leicht zu bestimmen ist (vgl. I), arbeiten Vff. ein Verf. zur Re-Best. auf diesem Wege aus. Die Fällung des Sulfids gelingt am besten nach folgender Vorschrift: Die zu fällende Lsg. wird mit soviel konz. HCl versetzt, daß sie auf 100 cem 30—35 cem enthält. Nach Erhitzen auf 90—95° wird H_2S in die erkaltende Lsg. 2—2½ Stdn. eingeleitet. Nach Filtration wird das Filtrat nochmals in gleicher Weise behandelt; die Filtration erfolgt am besten durch ein Asbestfilterrohr; gewaschen wird mit H_2S -W. + 5% HCl. Der Inhalt des Filterrohres wird in 5%ig. NaOH herausgedrückt. Die Oxydation wird mit 2—3 cem Perhydrol in der Kälte vorgenommen; nach Entfärbung wird nochmals 1 cem Perhydrol zugegeben u. mehrere Stunden stehen gelassen. Nach Aufkochen u. Filtration wird das Filtrat mit einigen Tropfen H_2O_2 auf 20—30 cem eingengt u. nach Ansäuern mit $2n\text{-H}_2\text{SO}_4$ auf Methylorangeumschlag in der Wärme mit Nitron gefällt (vgl. I). Weiter wird eine Zentrifugemethode zur Re-Best. in kleinen Fl.-Mengen angegeben. — Sind andere mit H_2S in saurer Lsg. fällbare Metalle zugegen, so gelingt die Re-Best. quantitativ nach der angegebenen Methode. — Zur Oxydation wl. Re-Verbb. ist der Aufschluß mit Na_2O_2 geeignet. — Bei der H_2S -Fällung in 30%ig. HCl sind noch 0,075 mg Re in 100 cem Lsg. als Nd. erkennbar. — HReO_4 ist mit W.-Dampf merklich flüchtig. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **195**. 289—308. 17/1. 1931. Hannover, Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. Chem.)

LORENZ.

W. Geilmann und **Fr. W. Wrigge**, *Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums*. III. Die Reaktionen des Rheniums auf trockenem Wege. (II. vgl. vorst. Ref.) Charakterist. ist das Verh. des Re im Röstrohr: bei beginnender Rotglut bildet sich ein weißer, geruchloser Rauch, der die Bunsenflamme fahl gelbgrün färbt; im Rohr setzen sich verschiedene z. T. gefärbte Beschläge ab. Der Nachweis läßt sich noch verschärfen, wenn der Oxydbeschlag mit wenig ammoniakal. W. herausgel. wird, u. in der Lsg. durch mikrochem. Rkk. auf HReO_4 geprüft wird, oder wenn durch Verbrennung von wenig S im Röstrohr die schwach gefärbten höheren Oxyde in das tiefblaue niedere Oxyd übergeführt werden. Diese Rk. gestattet den Nachweis von 5 γ Re. — Charakterist. ist ferner die fahl-bläulich-grüne Färbung der Oxydationsflamme. — Empfindlich ist auch die Beschlagprobe in der Flammenrk. nach BUNSEN, die wieder in Verb. mit einer mikrochem. Rk. oder einer Red. durch SO_2 die Best. von 0,05% Re bei Verwendung von 10 mg Substanz gestattet. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **199**. 65—76. 8/7. 1931. Hannover, Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. Chem.)

LORENZ.

W. Geilmann und **K. Brüniger**, *Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums*. IV. Über einige mikrochemische Reaktionen des Rheniums. (III. vgl. vorst. Ref.) Untersucht wird die Fällung von HReO_4 bzw. KReO_4 aus wss. Lsg. mit K, Rb, Cs, Tl, Ag, Hg^I u. mit Nitron, Methylenblau, Trypaflavin (u. anderen Acridinderivv.), Brucin u. Strychnin. Mit den organ. Basen gibt Re in reinen Lsgg. mikrochem. gut brauchbare Rk.-Prodd. mit teilweise recht hoher Empfindlichkeit; bei Anwesenheit von Molybdänsäure u. zahlreichen anderen Säuren versagen diese Rkk., da dem Perrhenat ähnlich krystallisierende Salze ausfallen. K, Rb u. Cs sind auch bei Ggw. von Molybdänsäure verwendbar. Die Fällung mit K ist wenig empfindlich, aber bei größerer Konz. recht charakterist. Die kleinste als RbReO_4 oder CsReO_4 nachweisbare Re-Menge ist 0,1 γ Re in 0,35 cmm. RbReO_4 u. CsReO_4 bilden mit KMnO_4 rotgefärbte Mischkrystalle; dies erleichtert den Re-Nachweis neben Neutralsalzen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **199**. 77—90. 8/7. 1931. Hannover, Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. Chem.)

LORENZ.

W. Geilmann und **F. Weibke**, *Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums*. V. Die Abtrennung des Rheniums durch Destillation mit Chlorwasserstoff. (IV. vgl. vorst. Ref.) Es wird eine Apparatur angegeben, die es gestattet, Re durch Dest. mit HCl aus H_2SO_4 -Lsg. quantitativ zu bestimmen (vgl. II). Molybdän wird nur spuren-

weise verflüchtigt; unter bestimmten Arbeitsbedingungen (Zusatz von H_3PO_4) ist eine quantitative Trennung von Re u. Mo durch Dest. mit HCl möglich. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 199. 120—28. 8/7. 1931. Hannover, Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. Chem.)

LORENZ.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

László Urbanek, *Untersuchungen über die Brauchbarkeit der colorimetrischen Phosphorbestimmungsmethode.* (Vgl. C. 1931. I. 2643.) Weitere Analysenvorschriften. Beleganalysen mit Pferdeserum (anorgan. P-Geh.), Futtermitteln u. tier. Organmehlen (Gesamt-P-Geh.): das colorimetr. Verf. liefert mit der LORENZschen Methode vollkommen übereinstimmende Resultate. Die BELL-DOISY-BRIGG-Methode gibt bei Blutserum fehlerhafte u. ungewisse Werte. (Mezőgazdasági-Kutatások 4. 163—73. Mai 1931. Budapest, Tierärztl. Hochsch.)

SAILER.

Uno Boklund, *Studien über die Kohlensäureabspaltung der Brenztraubensäure.* II. Mitt. *Methode zur Bestimmung von Kohlensäure bei kinetischen Untersuchungen.* (I. vgl. C. 1930. II. 3048.) Es wird eine Methode beschrieben, die zur Messung der CO_2 -Abspaltung aus Carbonsäuren sowohl in sauren als alkal. Lsgg. geeignet ist. In einen Erlenmeyerkolben, der mit CO_2 -freier Luft gefüllt ist, wird ein Reagensglas mit CO_2 -freier NaOH schräg hineingesetzt, die Vers.-Lsg. einpipettiert u. der Kolben verstopft u. paraffiniert. Nach Beendigung des Vers. wird das Rk.-Gemisch durch Neigen des Kolbens mit der im Reagensglas befindlichen NaOH alkal. gemacht u. zur Absorption der entstandenen CO_2 kräftig geschüttelt. Zur Best. des gebildeten Carbonats wird ein im Original abgebildeter Aufsatz, bestehend aus einem mit $1/10$ -n. Baryt gefülltem Absorptionsgefäß u. einer Kugelhöhre auf den zum Vers. benutzten Kolben gesetzt. Nachdem der App. etwas evakuiert ist, wird durch das Kugelhöhre H_2SO_4 eingesaugt. Die dadurch frei werdende CO_2 wird durch den entstehenden Druckunterschied in das Absorptionsgefäß gesaugt u. ein kleiner Rest durch Durchleiten CO_2 -freier Luft in die Absorptionsfl. getrieben. Das unverbrauchte Baryt wird im Absorptionsgefäß unter Durchleiten CO_2 -freier Luft zurücktitriert. (Biochem. Ztschr. 233. 478—82. 22/4. 1931. Lund, Med.-chem. Inst. d. Univ.)

KOBEL.

Amy Le Vesconte, J. H. Buchanan und Max Levine, *Die biologische Bestimmung der Glucose.* I. *Studium der Faktoren, die die Veränderungen der H-Ionenkonzentration des Mediums beeinflussen.* Wird eine Nährlsg., die über 0,01% Glucose enthält, mit *Aerobacter levans* geimpft, so ist die Erniedrigung des p_H des Mediums der Glucosekonz. nicht proportional. Unter aeroben Bedingungen besteht eine sekundäre p_H -Erhöhung darin, daß die aus dem Zucker gebildeten Säuren zerstört werden; diese p_H -Änderung ist eine Funktion der Glucosekonz. Unter anaeroben Bedingungen findet keine Säurezerstörung statt, u. die Gesamt- p_H -Änderung ist der Glucosekonz. proportional. Bei geringerer als 0,01%ig. Glucosekonz. u. niedrigem Puffergeh. ist die ursprüngliche p_H -Erniedrigung eine Funktion der Glucosekonz. Unterss. an Nährlsgg., deren Glucosegeh. bei variiertem Puffergeh. 0,002—0,40% betrug, zeigten, daß die Möglichkeit besteht, Glucose u. andere Zucker in geringen Konz. nach einer biolog. Methode zu bestimmen. (Iowa State College Journ. Science 4. 331—42. April 1930. Iowa State College, Department of Chemistry.)

KOBEL.

Stanley R. Benedict, *Die Analyse von Vollblut.* I. *Die Fällung der Eiweißkörper.* Abänderung der früher beschriebenen Technik zur Fällung der Bluteiweißstoffe mit Wolframmolybdänsäure. (Vgl. C. 1930. I. 112.) 10 g ammonfreie Molybdänsäure werden mit 50 ccm n. Natronlauge 4—5 Min. gekocht, filtriert, Filtrerrückstände mit 150 ccm h. W. gewaschen. Gesamtfiltrat mit einer Lsg. von 80 g Na-Wolframat in 600 ccm W. gemischt u. auf 1 l verd. Vollblut mit 7 Vol. W. verd. 1 Vol. Reagenz u. 1 Vol. 0,62 n. H_2SO_4 zugefügt. Zur Fällung von Plasma 8 Vol. W. u. je 0,5 Vol. Reagens u. 0,62-n. H_2SO_4 , für Blutkörperchen allein 5 Vol. W. u. je 2 Vol. Reagenz u. Säure. Die Vorzüge der neuen Fällungsmethode werden geschildert. (Journ. biol. Chemistry 92. 135—39. Juni 1931. New York, Chem. Abt., Cornell Univ. Med. College.)

GEHRKE.

Stanley R. Benedict, *Die Analyse von Vollblut.* II. *Die Bestimmung von Zucker und Saccharoiden.* (Nicht vergärbare, Kupfer-reduzierende Stoffe.) (I. vgl. vorst. Ref.) Zur Ausführung der Makroblutzuckerbest. werden benötigt: 1. Standardglucose-lsg., enthaltend 0,1 mg Glucose in 1 ccm. 2. Kupferreagens: 3 g Alanin, 15 g calc. Soda, 2 g Seignettesalz werden in 400 ccm W. gel., unter Rühren eine Lsg. von 3 g kryst. $CuSO_4$ in 75 ccm W. zugefügt, auf 500 ccm verd. u. gemischt. 3. 1% Na-Bisulfid-lsg. 4. Farbreagens: 150 g Ammon-freie Molybdänsäure u. 75 g calc. Soda werden mit kleinen

Portionen W. geschüttelt, bis 500 ccm erreicht sind. Man kocht, bis fast alle Säure gel. ist, filtriert, wäscht mit h. W., fügt 300 ccm 85% Phosphorsäure zu und bringt auf 1000 ccm. Die in 1—2 Tagen benötigte Menge Lsg. 2 wird auf 20 ccm mit 1 ccm Lsg. 3 versetzt. 2 ccm Lsg. 1 u. 1 : 10 Blutfiltrat werden in FOLIN-WU-Zuckerröhren mit je 2 ccm der vorbereiteten Reagenzlg. vermischt, die Röhren $5\frac{1}{2}$ —6 Min. im kochenden W.-Bad gehalten, dann 1—2 Min. in k. W. u. mit 2 ccm Lsg. 4 versetzt. Nach 1 Min. heftigem Schütteln auffüllen auf 25 ccm u. 10 Min. nach Verd. u. gründlichem Mischen im Colorimeter vergleichen. Berechnung wie bei den älteren Methoden.

Unter Saccharoiden werden die nichtvergärbaren, reduzierenden Bestandteile des Blutes, z. B. Glutathion usw. bezeichnet. Es ist ein Vorteil des neuen Zuckerreagenzes, daß es bei Ggw. von Sulfit von diesen Stoffen kaum angegriffen wird. Zur Best. der Saccharoide braucht man das entweißte Filtrat nur nach der beschriebenen Methode mit u. ohne Zusatz von Sulfit zu verarbeiten; die Differenz der Best. ergibt den Saccharoidgeh. Die Saccharoide finden sich sowohl im Plasma, wie in den Blutkörperchen. Ihre Menge ist sehr schwankend.

Durch geeignete Änderungen in den Konz. der Lsg. läßt sich die Methode auch als Mikromethode ausführen u. übertrifft an Genauigkeit die bisher bekannten. (Vgl. C. 1930. I. 89.) (Journ. biol. Chemistry 92. 141—59. Juni 1931. New York, Chem. Abt. Cornell Univ. Med. College.)

GEHRKE.

Stanley R. Benedict und **Jeanette Allen Behre**, *Die Analyse von Vollblut. III. Bestimmung und Verteilung der Harnsäure.* (II. vgl. vorst. Ref.) Zur Ausführung der neuen Best.-Methode werden benötigt: 1. Eiweißfällungsreagenzien (vgl. I. Mitt.) 2. Arsenowolframsäure. — Farbreagens: 100 g Na-Wolframat in 600 ccm W. gel., 50 g reines As_2O_3 zugefügt, dann 25 ccm 85% Phosphorsäure u. 20 ccm konz. Salzsäure. 20 Min. kochen, abkühlen, auf 1 l verdünnen. 3. 5% Lsg. von NaCN, enthaltend 2 ccm konz. NH_3 pro l. 4. Standardharnsäurelg., 0,4 mg/100 Harnsäure in Phosphatlg. (vgl. C. 1915. II. 675.) Vor Gebrauch werden 10 ccm dieser Lsg. mit 400 ccm W. verd., 5 ccm konz. HCl addiert, auf 500 ccm aufgefüllt. 5. 3 g LiCl u. 20 ccm konz. HCl, auf 1 l aufgefüllt. 6. $AgNO_3$ -Lsg., 11,6 g auf 1000 ccm. — Man bringt 5 ccm des 1 : 10 Blutfiltrats in ein 15 ccm Zentrifugenrohr, fügt 2,5 ccm Lsg. 5 dazu, mischt 2,5 ccm Lsg. 6 dazu, mischt u. zentrifugiert etwa $\frac{1}{2}$ Min. Die überstehende Fl. wird in das Meßrohr gegossen. In das Vergleichsrohr kommen 5 ccm Lsg., 4,5 ccm W., 4 ccm Lsg. 3. Zu beiden Röhren gibt man 1 ccm Lsg. 2, schüttelt um, bringt sie zusammen 3 Min. in ein sd. Wasserbad. Nach 2 Min. Stehen bei Zimmertemp. werden die Lsgg. noch h. im Colorimeter verglichen. Einfache Umrechnung auf den Harnsäuregeh. des Blutes. Durch einige einfache Änderungen läßt sich die Methode als Mikromethode ausführen, die ebenfalls genau beschrieben ist. (Vgl. C. 1922. IV. 13.) (Journ. biol. Chemistry 92. 161—69. Juni 1931. New York, Chem. Abt. Cornell Univ. Medical College.)

GEHRKE.

Sidney Lionel Tompsett, *Die Bestimmung von Blutzucker. I. Kritische Untersuchung der Reduktion alkalischer Kupferreagenzien durch Glucose und andere Substanzen.* Die Red. des alkal. Cu-Reagenzes nach SHAFER-HARTMANN (C. 1921. II. 953) durch reine Glucose ist in einer N-Atmosphäre größer als in Luft. Sind die K-Salze nicht im Reagens enthalten, sondern werden sie als getrennte Lsg. erst nach der Red. zugefügt, so ist der Red.-Wert in N der gleiche wie in Luft u. zwar so groß wie bei Ausführung der Red.-Best. mit dem Gesamtreagens in N-Atmosphäre. Die Größe der Red. alkal. Cu-Lsgg., die $CuSO_4$, Weinsäure u. Na_2CO_3 enthalten, durch Glucose ist abhängig von der relativen Konz. der Weinsäure u. des Na_2CO_3 . In den alkal. Cu-Lsgg. kann Tartrat durch Bicarbonat ersetzt werden. — Glycerin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Tryptophan u. Cystin beeinflussen die Red. alkal. Cu-Lsgg. durch Glucose nur unter bestimmten Bedingungen. 1% Kaliumoxalat, 0,2% Harnstoff, sowie Harnsäure u. Kreatinin stören selbst in Konz., in denen sie in patholog. Harn vorkommen, die Blutzuckerbest. nicht. — Es wird die Zus. eines modifizierten alkal. Kupferreagenzes u. eine abgeänderte Methode zur Best. von Glucose in Blutfiltraten beschrieben. (Biochemical Journ. 24. 1148—63. 1930. Glasgow, Biochemical Labor. of the Inst. of Pathology of the Royal Infirmary and Univ.) KOBEL.

Sidney Lionel Tompsett, *Die Bestimmung von Blutzucker. II. Die Wirkung verschiedener Entweißungsmittel auf die Bestimmung des Blutzuckers.* (I. vgl. vorst. Ref.) Nach dem neuen in der 1. Mitt. (vorstehendes Ref.) empfohlenen Red.-Verf. wird der Zuckergeh. in Wolframsäurefiltraten vollständig bestimmt. In den Filtraten

vorhandene Nichtzuckersubstanzen beeinflussen die Resultate nicht sichtlich. Die Zuckerbestst. nach FOLIN-WU, FOLIN u. SHAFFER-HARTMANN ergeben niedrigere Werte, wahrscheinlich weil der in den Filtraten vorhandene „gebundene“ Zucker nicht vollständig mitbestimmt wird. Beim Stehen der Filtrate wird der „gebundene“ Zucker hydrolysiert, u. der in solchen Lsgg. nach dem Verf. von SHAFFER-HARTMANN ermittelte Zuckerwert ist dann höher als in frischen Wolframsäurefiltraten. Der „gebundene“ Zucker kann durch HgSO_4 u. BaCO_3 ausgefällt werden; deshalb sind die in Hg-Filtraten ermittelten Blutzuckerwerte auch stets niedriger. (Biochemical Journ. 24. 1164—71. 1930. Glasgow, Biochemical Labor. of the Inst. of Pathology of the Royal Infirmary and Univ.) KOBEL.

Frederick Reis und **H. H. Chakmakjian**, *Colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung des Eisens im Blut in Form von dispersem Preußischblau*. 0,2 ccm Blut werden mit 1 ccm konz. H_2SO_4 3 $\frac{1}{2}$ Min. gekocht, dann nacheinander 1 u. 0,3 ccm gesätt. Kaliumchloratlg. zugegeben u. 3 resp. 2 Min. gekocht. Überführung des Eisens in Preußisch Blau durch Zugabe von 1% Kaliumferrocyanid in Gummilsg. Colorimetr. Vergleich gegen eine Standardlg., enthaltend 3,5575 g Ferrisulfat wasserfrei pro 1 l; 1 ccm davon wird gemischt mit 1,3 ccm einer 6%ig. Lsg. von K_2SO_4 . (Journ. biol. Chemistry 92. 59—63. Juni 1931. Boston, Tufts College Medical School.) GEHRKE.

Einar Sjövall, *Die Widmarksche Blutprobe auf Alkohol*. I. Teil. (Med. Welt 5. 909—12. 27/6. 1931. Lund, Schweden.) FRANK.

J. F. H. Amelink, *Mikrochemische Identifizierung von Alkaloiden*. (Vgl. C. 1931. II. 1170.) Die mikrochem. Rkk. von *Harmin* (*Banisterin*) u. *Harmalin* (*Dihydroharmalin*) mit Platinchlorid, Goldchlorid, HgCl_2 , gelbem u. rotem Blutlaugensalz, DRAGENDORFFS Reagens, KOH u. Pikrolonsäure werden beschrieben. 12 Mikrophotogramme. (Pharmac. Weekbl. 68. 221—29. 7/3. 1931. Enschedé.) HERTER.

Elemér Schulek und **Ferenc Szeghő**, *Beiträge zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Alkaloidsalze. Schnellmethode zur Bestimmung der Alkaloide in einfachen arzneilichen Zubereitungen*. Es wird eine einfache Methode zur Best. des Alkaloidgeh. der offiziellen Alkaloidsalze angegeben: das Alkaloidsalz wird in wenig W. gel., die Lsg. nach Alkalischemachen mit relativ großer Menge von Chlf. (oder Ä.) geschüttelt, das Chlf. mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet, filtriert u. das Alkaloid acidimetr. nach PALKIN titriert. (Das Verf. eignet sich auch zur Best. des Alkaloidgeh. einfacher Lsgg. u. Mischungen (z. B. salzsaures Codein + Acetylsalicylsäure, salzsaures Äthylmorphin + Borsäure usw.); die zufällig notwendigen Abänderungen (z. B. in Ggw. von schwacher Säure u. deren Salze) werden erörtert. (Magyar Gyógyszerészettudományi Társaság Ertesítője 7. 376—91. Juli 1931. Budapest, Kgl. ungar. Landesinst. f. Hyg.) SAILER.

Lajos Dávid und **Stefan Novák**, *Daten zur Bestimmung des Morphingehalts in Opium und seinen Präparaten*. (Vgl. C. 1931. I. 3150.) Die Best. wird rascher u. leichter durchführbar, wenn man den absol. A. durch wasserfreien Methylalkohol ersetzt. (Pharmac. Ztg. 76. 289. 11/3. 1931. Szeged, Univ., Pharm. Inst. u. Univ.-Apoth.) HERTER.

W. Peyer, *Über den Nachweis von Emodinen neben Phenolphthalein in Geheimmitteln*. Zum Nachweis von Emodinen u. Phenolphthalein nebeneinander bringt man als Vorprobe eine Messerspitze des Pulvers auf Papier u. beträufelt mit alkoh. KOH. Fuchsinrote Flecken deuten auf Phenolphthalein. Bei positivem Ausfall schüttelt man 0,5—1 g Substanz mit der 20-fachen Menge A. oder Chlf., filtriert u. saugt 5 ccm Filtrat in einen Capillarstreifen. Zieht man diesen nach dem Trocknen durch eine 2,5%ig. Lsg. von NH_3 , so färbt sich bei Ggw. von Phenolphthalein die Oberzone rot. Etwa vorhandenes Phenolphthalein wird durch mehrfaches Übergießen des Pulvers auf dem Filter mit k. A. extrahiert, der getrocknete Rückstand durch Kochen mit alkoh. KOH usw., wie im D. A. B. bei Folia Sennae angegeben, auf Emodine geprüft. Aloe muß vor der Entfernung des Phenolphthaleins im wss. Auszug nach HIRSCHSOHN mit CuSO_4 u. H_2O_2 nachgewiesen werden. (Apoth.-Ztg. 46. 574. 6/5. 1931. Halle a. S.) HERTER.

Floyd Hamilton Fish, *The first course in quantitative analysis*. Philadelphia: Blakiston's 1931. (130 S.) 12 $\frac{1}{2}$. \$ 1.25.

Edwin E. Osgood und **Howard D. Haskins**, *A textbook of laboratory diagnosis, with clinical applications*. London: Churchill 1931. (495 S.) 8 $\frac{1}{2}$. 21s. net.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Gordon B. Wilkes, *Künstliche Kälte*. Der Werdegang der Kühlmaschinen und der Kältetechnik wird nach histor. Gesichtspunkten geordnet gemeinverständlich dargestellt. Besondere Erwähnung finden die Herst. von Speiseeis, die Erzeugung fl. Luft u. deren Verwendung, insbesondere zur Herst. von He. (Smithsonian Report 1929. 229—235. Sep.) HEPPNER.

Karl Radlick, Berlin, *Rückspülbares Filter für organischen Schlamm enthaltendes Öl*, bei dem das Filtermaterial zwischen zwei ineinander stehenden Zylindermänteln gelagert ist, die aus mit Zwischenräumen aufeinander liegenden Einzelringen mit jalousieartigen Zwischenräumen bestehen, dad. gek., daß die Stützflächen des Innenmantels derart nach oben gerichtet sind, daß das Filtermaterial beim Rückspülen durch einen aufwärts gerichteten Spülmittelstrom aufgelockert wird. (D. R. P. 524 982 Kl. 12d vom 26/1. 1928, ausg. 18/5. 1931.) DREWS.

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth, *Zerlegen von Luft mit Lufteinblasung* in eine einstufige, lediglich aus einem Rektifikator u. einem Verdampfer bestehende Trennsäule unter Gewinnung eines O-reichen Gemisches mit weniger als 50% Geh. an O₂, 1. dad. gek., daß die aus dem unteren Teil des Rektifikators abgezogene O₂-reiche Fl. erst die Waschfl. kühlt, ehe sie in den Verdampfer der Trennsäule geleitet wird. — 1 weiterer Anspruch. (D. R. P. 524 721 Kl. 17g vom 7/2. 1930, ausg. 13/5. 1931.) DREWS.

Edouard Urbain, Frankreich, *Entfernen von Phosphor oder Sauerstoffverbindungen des Phosphors aus Gasen*. Die Gase werden zunächst mit Mineralölen, Teeren u. anschließend mit W. bzw. wss. Na₂CO₃-Lsg. behandelt. Der von den Ölen bzw. den Teeren aufgenommene P oder die H₃PO₄ können durch Dekantieren abgetrennt werden. (F. P. 701 545 vom 3/12. 1929, ausg. 17/3. 1931.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von fester Kohlen-säure*. In einem einzigen App. befinden sich die Entspannungskammer u. die Preßvorr. Der Durchschnitt der Kammer ist nicht größer als jener der horizontal oder geneigt angeordneten Presse, so daß der CO₂-Schnee frei in die Presse fallen kann. Die vorherige Kühlung der CO₂ erfolgt durch Verdampfung von fl. NH₃ oder fl. SO₂. (F. P. 705 190 vom 6/11. 1930, ausg. 2/6. 1931. D. Prior. 29/11., 4/12. u. 7/12. 1929.) DREWS.

Dryice Corp. of America, New York, übert. von: **Charles Luther Jones**, Pelham, *Feste Kohlen-säure*. (E. P. 346 367 vom 7/1. 1930, ausg. 7/5. 1931. A. Prior. 21/2. 1929. — C. 1931. I. 327 [F. P. 690 394].) DREWS.

Orvall Smiley, Indianapolis, *Verzögerung der Verdampfung von fester Kohlen-säure*. Die feste CO₂ wird mit Wolle, Haar, Glaswolle, Baumwolle, Muschelschalen, Holzfasern, Metallen, Mineralien, Asche, Wachs oder geeigneten Fll. versetzt. (A. P. 1 810 989 vom 12/2. 1930, ausg. 23/6. 1931.) DREWS.

Gesellschaft für Industriegasverwertung m. b. H., Berlin-Britz, *Transportieren und Verbrauch von niedrig siedenden verflüssigten Gasen in geschlossenen Behältern*. Den Kältevorrat der verflüssigten Gase verwertet man zum Ausgleich der von außen zufließenden Wärme, indem die beim Transport verdampfenden Gase angehäuft u. zu einem im voraus bestimmten Druck komprimiert werden, der am Ort des Verbrauchs einen Teil oder das Vielfache des erforderlichen Druckes ausmacht. (Poln. P. 11 786 vom 20/6. 1929, ausg. 5/6. 1930. D. Prior. 6/8. 1928.) SCHÖNFELD.

Brunon, Vallette & Co., Frankreich, *Behälter für verflüssigte Gase*. Für das Material der Behälter verwendet man einen 5% C u. geringe Mengen anderer Metalle, wie Ni, Cr, Mo, enthaltenden Stahl. (F. P. 702 730 vom 19/12. 1929, ausg. 15/4. 1931.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Gustav Wietzel** und **Fritz Stöwener**, Ludwigshafen a. Rh.), *Trocknen von Gasen bei ihrer Verflüssigung durch Tiefkühlung*, 1. dad. gek., daß die Gase, nachdem sie die Vorkühlung durchlaufen haben, bei den dabei angewandten tiefen Temp. (zweckmäßig etwa — 33° u. tiefer) durch nicht vegetabil., hochporöse Stoffe geführt werden. — 2. dad. gek., daß die der Verflüssigung entgangenen oder die bei der Rektifikation anfallenden Gase zwecks Regenerierung der verbrauchten porösen Stoffe bei mäßigem Druck durch

diese geleitet werden. — Als poröse Stoffe eignen sich akt. SiO₂ oder andere Gele, Permutite, Silicate u. dgl. (D. R. P. 525 378 Kl. 17g vom 1/7. 1924, ausg. 22/5. 1931.) DREWS.

Paul H. Müller, Hannover, *Vorrichtung zum Lösen oder Auslaugen von festen Stoffen* mit einem verhältnismäßig hohen u. weiten, von einem ringförmigen Klärraum umgebenen Löseraum, 1. dad. gek., daß der obere Teil des Klärraums mit einem am unteren Ende des Löseraums angeordneten, von einer Pumpe beaufschlagten Strahlapp. verbunden ist, durch den die Lösefl. u. ungel. Feststoffe in den oberen Teil des Löseraums zurückgefördert werden. — 2 weitere Ansprüche. (D. R. P. 524 485 Kl. 12c vom 18/9. 1927, ausg. 7/5. 1931.) DREWS.

Texaco Salt Products Co., New York, übert. von: **Otto V. Martin**, Sand Springs, *Gewinnen von Salzen aus natürlich vorkommenden Salzlaugen*. Der zur Konz. solcher Salzlaugen verwendete App. besteht aus einem die Lauge enthaltenden Behälter, oberhalb dessen sich Sprühvorr. befinden. Die versprühte Lauge wird durch besondere regelbare Vorkehrungen zwischen dem Laugenbehälter u. den Sprühvorr. aufgefangen. (A. P. 1 811 091 vom 19/5. 1926, ausg. 23/6. 1931.) DREWS.

Carlton Earle Miller, Redwood City, V. St. A., *Isoliermassen*. Dolomit wird gegliht, gemahlen, mit W. aufgeschlämmt u. die Mischung mit CO₂ behandelt, bis die Hauptmenge des Mg als Mg(HCO₃)₂ in Lsg. gegangen ist. Dann wird die Bicarbonatkohlensäure durch Erhitzen verjagt, Kieselgur u. gegebenenfalls ein Faserstoff, besonders Asbest, zugesetzt, die M. gefiltert u. geformt. (A. P. 1 811 516 vom 7/4. 1924, ausg. 23/6. 1931.) KÜHLING.

Warszawska Fabryka Izolacji Korkowej Sp. z ogr. odp., Warschau, *Korkisolierungen*. Gemahlener Kork wird mit einem Gemisch von Wasserglas u. fein gepulvertem Magnesit gebunden, die erhaltene M. in geschlossenen Formen erhitzt. (Poln. P. 11 815 vom 21/4. 1928, ausg. 12/6. 1930.) SCHÖNFELD.

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Kühlflüssigkeiten für Verbrennungsmotoren*. Die wss. oder wss.-alkoh. Fl. enthalten wasserl. organ. Verb. der Formel R₂R₃>N·R₄·COOR₄, worin R₁ u. R₂ H, Alkyle oder Aralkyle, R₃ ein zweiwertiges Alkyl, Aralkyl oder Aryl u. R₄ H oder ein Metall bedeuten, welches wasserl. Salze bildet. Geeignet sind Phenylglykokoll, Anthranilsäure sowie wasserl. Abkömmlinge u. Salze dieser Säuren. Die Fl. greifen Fe auch in der Hitze nicht an. Setzt man ihnen Mercaptan oder organ. Verb. zu, welche 3-wertigen N enthalten, z. B. eine arom. Aminbase, so greifen sie auch Cu u. Messing nicht an. (F. P. 702 565 vom 3/9. 1930, ausg. 11/4. 1931. A. Prior. 7/9. 1929.) KÜHLING.

Jovanović V. Ljubomir, Belgrad, *Mittel gegen das Gefrieren*. Zur Verhinderung des Gefrierens von W. in Autokühlern usw. gibt man zu 100 l W. bei 60—70° 7 kg Krystallsoda, 25 g Campheröl u. 25 g A. u. nach Vermischen noch 15 kg NaCl u. 25 g Campheröl u. verdunstet unter Mischen bis zum Milchigwerden der Lsg. (Jugoslav. P. 7100 vom 16/2. 1929, ausg. 1/6. 1930.) SCHÖNFELD.

Silica Gel Corp., V. St. A. (Erfinder: **W. L. Edel** und **E. B. Miller**), *Kälteerzeugung*. (Russ. P. 14 455 vom 12/4. 1926, ausg. 31/3. 1930. — C. 1927. I. 3119 [E. P. 266 747].) RICHTER.

W. Kash, übert. von: **O. Hannach**, Berlin-Wilmersdorf, *Kältemischung*. (A. P. 1 786 842 vom 2/6. 1926, ausg. 30/12. 1930. D. Prior. 21/11. 1925. — C. 1928. II. 1245 [D. R. P. 463 792].) JOHOW.

Raybestos-Manhattan, Inc., New Jersey, übert. von: **Hamilton Abert**, New York, und **Albert Whitelaw**, New Jersey, *Bremsmasse*. Man mischt 40 Pfund Kautschuk, 46 Pfund Asbestfaser, 4 Pfund MgCO₃, 10 Pfund PbO, 25 Pfund Baryt u. 5 Pfund S mit einem geeigneten Lösungsm. zusammen, drückt die M. durch eine passende rechteckige Düse, trocknet die erhaltene Paste, preßt sie evtl. unter Einlegen von Drahtgewebe, worauf sie anvulkanisiert wird. Nach Formgebung u. Durchvulkanisation wird die M. oberflächlich bearbeitet u. aufgeraut. (E. P. 349 919 vom 27/1. 1930, ausg. 9/7. 1931. A. Prior. 8/7. 1929.) PANKOW.

[russ.] **L. K. Martens**, Technische Enzyklopädie. Bd. V. Moskau: „Sowjet-Enzyklopädie“ 1930. (476 S.)

III. Elektrotechnik.

L. Andrieux, *Die Schmelzelektrolyse und die Sekundärreaktionen*. (Journ. Four electr. et Ind. electrochimiques 40. 60—61. 98—100. 139—40. 177—80. — C. 1931. II. 1037.) R. K. MÜLLER.

H. Kersten, *Ein regulierbarer Durchlaß für Röntgenröhren*. Vorr. für regelbare Gaszuführung in gasgefüllte Röntgenröhren. Konstruktionszeichnungen. (Rev. scient. Instruments 2. 377—78. Juli 1931. Cincinnati [Ohio], Univ.) SKALIKS.

Jean Billiter, Wien, *Entsalzen von Flüssigkeiten*. Das Verf. wird in durch je ein Filterdiaphragma vom Anoden- u. Kathodenraum getrennten schmalen Zellräumen durchgeführt. Der elektrosmot. Vorgang wird zugunsten des elektrolyt. durch Ab schwächung bzw. Unschädlichmachung der Membranpotentiale zurückgedrängt, indem die Niederhaltung dieser Potentiale durch Durchtreiben eines Teiles der Fl. durch die Filterdiaphragmen gegen die Elektroden oder durch Anwendung von Durchschnit ts spannungsdifferenzen von weniger als 20 V., vorzugsweise 8—16 V., pro Fl.-Kammer oder durch beide Maßnahmen gleichzeitig bewirkt wird. (Oe. P. 122 783 vom 14/12. 1929, ausg. 11/5. 1931.) DREWS.

Baker & Co., Inc., Newark, V. St. A., *Elektrolyse*. (Oe. P. 122 458 vom 5/10. 1928, ausg. 25/4. 1931. A. Prior. 7/10. 1927. — C. 1931. I. 358 [A. P. 1 779 457].) KÜ.

Paul Léon Hulin, Grenoble, *Schmelzelektrolyse von Chloriden*. (D. R. P. 524 086 Kl. 40c vom 4/2. 1928, ausg. 2/5. 1931. F. Prior. 3/2. 1927. — C. 1928. I. 2437 [E. P. 284 678].) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Elektrolytische Zelle*, ins besondere zur W.-Zers., 1. dad. gek., daß Teile dieser aus Äthylcellulose oder solche enthaltenden Massen hergestellt oder damit überzogen sind. — 2. dad. gek., daß dem Angriff ausgesetzte Teile der Zelle unter Verwendung von Äthylcellulose hergestellt sind. — 3. dad. gek., daß die Dichtungen alle oder z. T. unter Verwendung von Äthyl cellulose hergestellt sind. — 4. dad. gek., daß die äthylcellulosehaltige M. erst auf einem als Zwischenlager etwa zur vollständigen oder teilweisen Ausfüllung vorhandener Poren dienenden Stoffe aufgebracht ist. (D. R. P. 527 142 Kl. 12i vom 9/12. 1927, ausg. 13/6. 1931.) DREWS.

Siemens & Halske A.-G., Berlin, *Diaphragma für elektrolytische Zwecke, ins besondere für die Chlor-Alkalielektrolyse*. Das Diaphragma enthält ein durch Ein bringen von indifferenten Stoffen gedichtetes Asbesttuch u. außerdem eine fest mit dem Asbesttuch verbundene dünne Schicht aus indifferenten pulvrigen Stoffen, z. B. Asbestmehl, Schwerspat, Speckstein u. Zement, ferner eine lose Schicht aus faserigem Material, z. B. Asbestwolle, u. ein das faserige Material in seiner Lage festhaltendes, grobmaschiges Netz, z. B. aus Asbest. (Oe. P. 122 789 vom 6/8. 1927, ausg. 11/5. 1931. D. Prior. 27/7. 1927.) DREWS.

Westinghouse Electric & Mfg. Co., Pennsylvanien, übert. von: **Earl J. Haver stick**, Oakmont, V. St. A., *Elektrische Widerstände*. Körnige, nicht leitende Stoffe, wie Quarz, u. fein gepulverter Ruß, Graphit o. dgl. werden in dem jeweils gewünschten Widerstandsgrad entsprechenden Verhältnis u. zweckmäßig in Anteilen unter Mit verwendung geringer Mengen von W. u. Bindemitteln, wie Wasserglas, gemischt, geformt u. gebacken. (A. P. 1 806 347 vom 3/7. 1926, ausg. 19/5. 1931.) KÜHLING.

Comp. Générale d'Électricité, Frankreich, *Sammler mit Elektroden*, bestehend aus Zn u. PbO₂ u. H₂SO₄ als Elektrolyt. Um bei der Aufladung einen gleichmäßigen Nd. von Zn auf der Kathode zu erzielen, setzt man dem Elektrolyten Borsäure zu. (F. P. 704 469 vom 10/1. 1930, ausg. 20/5. 1931.) GEISZLER.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Siemensstadt, übert. von: **Walter Birett**, Berlin-Charlottenburg, *Herstellung von Bleisuperoxyd*. (A. P. 1 800 206 vom 6/10. 1928, ausg. 14/4. 1931. D. Prior. 22/10. 1927. — C. 1929. I. 934 [E. P. 299306].) DREWS.

Julius Diamant, Budapest, *Schutzschicht für den Elektrolyten elektrischer Sammler*. (D. R. P. 524 993 Kl. 21 b vom 11/2. 1930, ausg. 18/5. 1931. Ungar. Prior. 20/2. 1929. — C. 1931. I. 331 [F. P. 689 871].) GEISZLER.

Philip W. Davis, Cambridge, V. St. A., *Verarbeitung von Sammlerplatten*. Ver brauchte Sammlerplatten werden in einer gedrehten Trommel zum Schmelzen erhitzt, wobei das vorhandene Sb vom PbO gel. wird u. ein sehr antimonarmes Pb erhalten wird. Dieses wird abgezogen, der Rückstand mit einem Reduktionsmittel gemischt u. von neuem erhitzt. Es entsteht jetzt eine antimonreiche Bleilegierung. (A. P. 1 809 835 vom 30/1. 1926, ausg. 16/6. 1931.) KÜHLING.

Solomon Farley Acree, V. St. A., *Wasserstoffnormalelement*. Das Element ent hält eine saure Alkalimetallverb. einer organ. zweibas. Säure, dessen Anion u. Kation die gleiche Ionenbeweglichkeit besitzt. Es kommt z. B. phthalsaures Na, gemischt

mit reinem W., in Frage. (F. P. 694 963 vom 1/5. 1930, ausg. 9/12. 1930. A. Prior. 2/5. 1929.) GEISZLER.

Richard Schuster, Berlin-Halensee, *Verfahren zur Herstellung eines Chromsäure, Schwefelsäure und Kieselsäure enthaltenden festen Präparates, insbesondere zur Herstellung eines Elektrolyten für galvanische Elemente.* (D. R. P. 525 934 Kl. 21b vom 16/8. 1925, ausg. 30/5. 1931. — C. 1928. II. 1254 [E. P. 291249].) GEISZLER.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken (Erfinder: **Wilhelm Daniel van Wijk** und **Johannes Antonius Maria van Liempt**), Eindhoven, Holland, *Einschmelzen von Wolfram- oder wolframhaltigen Gegenständen in Glas.* Die einzuschmelzenden Gegenstände, besonders in *Glühlampenbirnen* einzuschmelzende Leitungsdrähte werden während oder besser vor dem Einschmelzen mit einer einheitlichen Wolframbronze bedeckt, zweckmäßig in der Art, daß die oberflächlich oxydierten Drähte in eine Lsg. von saurem Natriumwolframat o. dgl. getaucht, getrocknet u. erhitzt werden. (Aust. P. 30 487/1930 vom 1/12. 1930, ausg. 28/5. 1931. Holl. Prior. 13/12. 1929.) KÜHLING.

Oscar Dallons, Neuville Charleroi, Belgien, *Reinigen von Edelgasen, welche zur Füllung von Leuchtröhren bestimmt sind.* Durch eine Schicht des unter niedrigem Druck stehenden Gases, welches sich in einem geschlossenen Behälter befindet, läßt man hochgespannte elektr. Entladungen hindurchgehen. Die plattenartige Metallanode befindet sich im oberen Teil des Behälters; die am Boden angeordnete Kathode besteht aus Alkalimetall. Man läßt die Entladungen solange einwirken, bis die akt. Gase u. Dämpfe vom Kathodenmetall aufgenommen sind. (Aust. P. 23 917/1929 vom 2/12. 1929, ausg. 19/8. 1930.) DREWS.

Colin G. Fink, New York, *Elektronen aussendende Metallmischungen.* In Form von Salzen, Oxyden o. dgl., vorzugsweise in Form wss. Lsgg. von Salzen, werden ein hochschm. Metall, wie Mo, Ta, W o. dgl. u. ein Metall von hoher Elektronenaussendungsfähigkeit, wie Th, W, Zr u. Ce, sowie ein verhältnismäßig leicht flüchtiges Salz, wie CuCl_2 , CuCl , SnCl_4 , SnCl_2 , NaCl u. CdCl_2 gemischt, u. zu Drähten oder Fäden gezogen. Z. B. mischt man wss. Lsgg. von $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_2$ u. NaCl , verdampft die Mischung zur Trockne, bädet den Rückstand, zerkleinert ihn, reduziert ihn mittels H_2 bei bis nahe zum F. steigenden Temp. u. zieht zu Drähten. (A. P. 1 808 889 vom 21/6. 1924, ausg. 9/6. 1931.) KÜHLING.

Soc. An. des Établissements Vve. P. Delafon & Cie., Paris, *Mit einer Elektrode aus Silicium versehener elektrischer Gleichrichter.* (D. R. P. 526 891 Kl. 21g vom 16/6. 1927, ausg. 11/6. 1931. F. Priorr. 15/6. 1926 u. 21/1. 1927. — C. 1927. II. 1601 [E. P. 272 921] u. C. 1928. I. 2284 [E. P. 283 953].) GEISZLER.

[russ.] **Nikolai Alexejewitsch Isgaryschew**, *Elektrochemie und ihre Anwendung in der Technik.* 2. Aufl. Leningrad: Wiss. Chem.-Techn. Verlag Wssechimprom. 1930/1931. (466 S.) Rbl. 3.50.

V. Anorganische Industrie.

Schneider, *Höchstdruckkompressoren für die Ammoniaksynthese.* (Brennstoff-Chem. 12. 273—76. 15/7. 1931.) LOEB.

L. Wasilewski und **W. Bądyński**, *Materialverluste und Korrosion der Apparatur beim Verdampfen von Ammoniumnitratlösungen.* Systemat. Verss. über das Eindampfen von NH_4NO_3 -Lsgg. in Glas-, Eisengefäßen u. App. aus säurefesten Stoffen ergaben folgendes: Beim Eindampfen unterliegt NH_4NO_3 gewissen Zerss. Bei höherer Temp. entweicht ein Teil des NH_3 , während die zurückbleibende Lsg. die Metallwände des App. korrodiert. Wird das Verdampfen in Gußeisengefäßen ausgeführt, so kann die Korrosion u. der NH_3 -Verlust bereits durch ganz geringe Mengen H_3PO_4 zurückgedrängt werden. (Przemysł Chemiczny 15. 61—71. 83—95. 20/2. 1931. Warschau, Chem. Forschungsinst.) SCHÖNFELD.

N. I. Wlodawetz, *Gewinnung von Aluminiumoxyd und Alkalien aus Nephelin und Nepheliniten der Chibiner Tundren.* Für die Verss. wurde nicht reiner Nephelin, sondern ein nephelinreicher Urtit, enthaltend 82—89,2% Nephelin, 12—14% Aegirin, 3—3,9% Titanomagnetit usw. verwendet u. die Aufarbeitung nach H. MÜLLER (D. R. P. 12 497) u. PACKARD (D. R. P. 182 442) vorgenommen. Es gelingt durch Glühen des Urtits mit Soda u. CaCO_3 88% des Al u. 56% der Alkalien zu gewinnen, das nach MÜLLER-PACKARD gewonnene Al_2O_3 enthält bis 1,35% SiO_2 . Durch Zusatz von CaO vor Auslaugen der Schmelze gelingt es, den SiO_2 -Geh. auf 0,34% herabzusetzen. (Compt.

rend. Acad. Sciences U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] Serie A. 1931. 127—30.) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Philipp Osswald**, Hofheim), *Herstellung eines sauerstofffreien Gemisches von Schwefeldioxyd mit anderen Gasen* aus O-haltigem Röstgas, dad. gek., daß man, zweckmäßig bei gewöhnlicher oder tieferer Temp., in einem Absorptionsgefäß beliebiger Art das O-haltige Röstgas auf W. oder ein anderes Lösungsm. einwirken läßt u. darauf in einem Abtreibgefäß durch Einleiten eines O-freien Gases aus der erhaltenen SO₂-Lsg. das SO₂ abtreibt. (D. R. P. 525 480 Kl. 12i vom 17/5. 1928, ausg. 23/5. 1931.) DREWS.

Heinrich Schmidt, Bochum, *Herstellung von Schwefelsäure aus schwefelwasserstoff- und kohlen säurehaltigen Gasen*, insbesondere aus den Abdämpfen des Ammoniak-sättigers, bei dem die Gase unter Zusatz von Luft verbrannt, getrocknet u. in einem Kontaktofen das vorher erzeugte SO₂ zu SO₃ umgewandelt wird, dad. gek., daß die Verbrennung der Ausgangsgase zu SO₂ in einem mittelbar beheizten Ofen u. die anschließende Trocknung zunächst durch mittelbare Kühlung u. dann durch H₂SO₄ erfolgt, worauf den trockenen Gasen vor dem Eintritt in den Kontaktofen gleichfalls getrocknete Luft in erheblichem Überschuß zugesetzt u. das erzeugte SO₃ durch die im Kreislauf verwendete Trocknungs-H₂SO₄ absorbiert wird. (D. R. P. 525 627 Kl. 12i vom 26/2. 1929, ausg. 29/5. 1931.) DREWS.

Jean D'Ans, Berlin, *Konzentrieren von eisensulfathaltiger Schwefelsäure in rotierenden Öfen*, 1. dad. gek., daß man, ausgehend von einer etwa 40%_{ig} H₂SO₄, die in der Kälte mit Eisensulfat gesätt. ist, diese in einem ersten Gang auf etwa 46% konz., durch Abkühlen vom größten Teil des Eisensulfats befreit u. nun in einem zweiten Gang auf beliebige Konz. bis zu etwa 80% hinauf konz. — 2. dad. gek., daß man beim zweiten Konz.-Gang mit einer H₂SO₄ von etwa 52% beginnt. (D. R. P. 525 307 Kl. 12i vom 19/1. 1930, ausg. 21/5. 1931.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Werner Busch**, Köln-Deutz), *Herstellung von Metallsulfaten aus Metallsulfiden* durch Behandlung der in W. aufgeschlämmten Sulfide mit O-Gas unter Druck, 1. dad. gek., daß man nicht die reinen Sulfide, sondern Gemische derselben benutzt. — 2. dad. gek., daß man die Oxydation statt mit freiem O mit O-haltigen Gasen durchführt. (Hierzu vgl. E. P. 288977; C. 1928. II. 380.) (D. R. P. 524 353 Kl. 12n vom 30/8. 1927, ausg. 13/5. 1931.) DREWS.

Johannes Hendrik van der Meulen, Arnhem, Holland, *Herstellung von Jodiden* aus Jodidjodatgemischen oder aus Jod u. Metalloxyden, -hydroxyden oder -carbonaten in Ggw. organ. Red.-Mittel u. W., 1. dad. gek., daß solche organ. Red.-Mittel in der Wärme zur Anwendung kommen, daß außer den reinen Jodiden nur CO₂ u. W. entstehen. — 2. dad. gek., daß man von Rk.-Gemischen ausgeht, die bereits fertig gebildetes Jodid bzw. Jodat enthalten. (D. R. P. 525 557 Kl. 12i vom 15/10. 1929, ausg. 26/5. 1931.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Heinrich Heimann** und **Hans Bernhard Seebohm**, Dessau, *Herstellung von Jodaten*. (A. P. 1 800 630 vom 12/9. 1928, ausg. 14/4. 1931. D. Prior. 28/10. 1927. — C. 1929. I. 2219 [E. P. 299445].) DREWS.

Rüterswerke A.-G., Berlin-Charlottenburg, *Herstellung von Flußsäure und Kieselflußsäure* aus kieselsäurehaltigem Flußspat durch Zers. mit H₂SO₄ in mehreren Phasen, 1. dad. gek., daß man die Zers. mit starker H₂SO₄ in zwei oder mehreren Zers.-Gefäßen, durch die das Rk.-Gemisch ununterbrochen hindurchgeführt wird, vornimmt, mit der Maßgabe, daß man auf den Flußspat in dem ersten Zers.-Gefäß mit oder ohne Erwärmen von außen nur so viel H₂SO₄ einwirken läßt, daß sie ausreicht, um die SiO₂ in SiF₄ überzuführen u. eine krümelige Struktur des Rk.-Gutes herbeizuführen, worauf man den Rest der zur Zers. des Flußspates dienenden H₂SO₄ in einem zweiten Zers.-Gefäß zufließen läßt u. die Zers. unter Wärmezufuhr darin zu Ende führt. — 2 weitere Ansprüche. (D. R. P. 524 961 Kl. 12i vom 24/5. 1928, ausg. 19/5. 1931.) DREWS.

Albert F. Meyerhofer, Zürich, *Gewinnung von Kieselfluornatrium*, dad. gek., daß hochkonz., etwa 34%_{ig} H₂SiF₆ mit äquivalenten Mengen festen NaCl umgesetzt wird. (D. R. P. 527 692 Kl. 12i vom 29/11. 1922, ausg. 20/6. 1931.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Christoph Beck**, Ludwigshafen a. Rh., und **Heinrich Diekmann**, Mannheim), *Herstellung leicht kon-*

densierbarer Stickoxyde durch Behandlung konz. Stickoxydgase niedrigen Oxydationsgrades mit HNO_3 niedriger oder mittlerer Konz. in der Wärme, 1. dad. gek., daß man räumlich getrennt hiervon aus dem entstandenen NO_2 -W.-Dampfgemisch das W. in an sich bekannter Weise entfernt. — 2. dad. gek., daß man den W.-Dampf mittels einer Kühlvorr. entfernt, in der das oxydierte Stickoxydgas möglichst wenig mit dem kondensierten W. in Berührung kommt. (D. R. P. 526 764 Kl. 12i vom 1/4. 1928, ausg. 10/6. 1931.) DREWS.

Patentverwertung-A.-G., „Alpina“, Basel, *Verfahren der Ammoniaksynthese* insbesondere bei niedrigen Drucken u. Temp. unter Verwendung von Katalysatoren, welche durch Behandlung der Cyanide u. Doppelyanide des Mn mit den Kontaktgasen oder Gasgemischen entstehen, 1. dad. gek., daß die Kontaktgase keiner vorherigen Reinigung, insbesondere von CO, unterworfen werden. — 2. dad. gek., daß den Kontaktgasen noch CH_4 zugemischt wird. (D. R. P. 525 998 Kl. 12k vom 31/3. 1927, ausg. 1/6. 1931.) DREWS.

Dr. C. Otto & Co. G. m. b. H., Bochum, *Gewinnung von neutralem Ammoniumsulfat aus ammoniakhaltigen Gasen oder Dämpfen*, dad. gek., daß in die NH_3 -haltigen Gase oder Dämpfe eine zur völligen Bindung des NH_3 ungenügende Menge H_2SO_4 in fein verteilter Form eingespritzt wird, die Gase sodann in einem mit geringem Säureüberschuß betriebenen Sättiger von ihrem Restgeh. an NH_3 befreit werden u. das in dem Einspritzgefäß anfallende Salz mit dem aus dem Sättiger abgezogenen Salz gemischt wird. (D. R. P. 525 999 Kl. 12k vom 4/9. 1928, ausg. 3/6. 1931.) DREWS.

Herbert Wittek, Beuthen, *Herstellung von Phosphorstickstoffverbindungen*, wobei auf P_2 unter hohem Druck u. hoher Temp. zur Einw. gebracht wird, 1. dad. gek., daß N_2 auf mit Red.-Mitteln gemischte P-Verbb. oder auf P abgebende Stoffe zur Einw. gebracht wird. — 2. dad. gek., daß den zur Anwendung kommenden Stoffen als Katalysatoren wirkende, leicht N bindende Stoffe, zugesetzt werden. — 3. dad. gek., daß den zur Anwendung kommenden Stoffen die Oberfläche vergrößernde Stoffe, wie z. B. Bimsstein, Koks, zugesetzt werden. (D. R. P. 526 072 Kl. 12i vom 7/12. 1926 ausg. 3/6. 1931.) DREWS.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., *Herstellung von Phosphorsauerstoffverbindungen* durch Verbrennen von elementarem P oder verbrennlichen P-Verbb., wie PH_3 , P-Sulfiden u. dgl., mit O-haltigen Gasen oder Stoffen, 1. dad. gek., daß der P oder die verbrennlichen P-Verbb., gegebenenfalls nach vorheriger Verdampfung oder Zerstäubung unter Zuhilfenahme einer in bekannter u. beliebiger Weise erzeugten Hilfsflamme, in der Weise verbrannt werden, daß der P oder die verbrennlichen P-Verbb. der Flamme in einer solchen Menge zugeführt werden, daß sie mit den Verbrennungsprod. der Flamme (z. B. W. oder CO_2) oder aber mit den erforderlichenfalls im Überschuß zugeführten O-haltigen Stoffen zu den gewünschten Phosphorsauerstoffverbb. oxydiert werden, worauf diese nach bekannten Verff. aus den Verbrennungsgasen abgeschieden werden. — 5 weitere Ansprüche. (D. R. P. 524 713 Kl. 12i vom 10/5. 1930, ausg. 13/5. 1931.) DREWS.

Swann Research, Inc., Alabama, übert. von: **Russell L. Jenkins, John H. Karrh und Campbell R. McCullough**, Anniston, V. St. A., *Phosphorsäurelösungen*. Zu verd. Lsgg. von H_3PO_4 wird ein Aldehyd, wie CH_2O , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ oder Furfurol u. eine ionisierbare anorgan. oder organ. Verb. von Br oder J wie KBr, KJ, $\text{C}_9\text{H}_7\text{NC}_2\text{H}_5\text{J}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{Br}$ oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{J}$ gegeben. Die Mischungen greifen Eisen- u. Stahlbehälter nicht an. (A. P. 1 809 041 vom 3/2. 1930, ausg. 9/6. 1931.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von primären und sekundären, wasserfreien Phosphaten* u. organ. Säuren in höher Konz., 1. dad. gek., daß man Formiate, Acetate oder andere Salze flüchtiger organ. Säuren mit konz. H_3PO_4 , deren Viscosität durch Zusatz der herzustellenden organ. Säure herabgesetzt ist, in dem der Bldg. primärer Phosphate entsprechendem Mengenverhältnis zur Umsetzung bringt u. darauf durch Vakuumdest. die entstandene Säure von dem Phosphat trennt. — 3 weitere Ansprüche. Beschrieben wird die Herst. von Ca-Phosphat u. Essig- bzw. Ameisensäure. (D. R. P. 525 308 Kl. 12i vom 16/4. 1929, ausg. 21/5. 1931.) DREWS.

Chemische Werke vorm. H. & E. Albert, Wiesbaden-Biebrich (Erfinder: **Rudolf Spitaler**, Wiesbaden-Biebrich), *Herstellung von Trinatriumphosphat und dieses enthaltenden Gemischen* durch Absättigung von Dinatriumphosphat mit Ätznatron, dad. gek., daß festes, krystallisiertes Dinatriumphosphat verschiedenen W.-Geh. mit festem NaOH bei Abwesenheit oder Ggw. von Füllmitteln, wie Na_2CO_3 ,

W.-Glas, Kieselgur, in einer Mischvorr. (Kugelmühle, Kollergang, Knetvorr.) ohne besondere Zuführung von Wärme zur Rk. gebracht wird. (D. R. P. 526 790 Kl. 12i vom 25/9. 1930, ausg. 10/6. 1931.) DREWS.

Paul Askenasy, Alfred Stern, Friedrich Nessler und Andreas von Kreisler, Karlsruhe i. B., *Herstellung von Tetraalkalipyrophosphaten*, 1. dad. gek., daß man Alkalichloride mit Monoalkaliorthophosphaten bzw. Monoalkaliammoniumorthophosphaten auf die erforderlichen Tempp. erhitzt. — 2. dad. gek., daß man die Erhitzung in einem indifferenten Gasstrom bewirkt. — 3. dad. gek., daß man die Erhitzung im luftverd. Raum bewirkt. — 4. dad. gek., daß man Alkalichloride mit Monoalkaliorthophosphaten u. NH_3 unter Druck im geschlossenen Gefäß erhitzt. (D. R. P. 526 602 Kl. 12i vom 16/9. 1928, ausg. 8/6. 1931.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Stöwener** und **Adolf Rössler**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung weitporiger aktiver Kieselsäure* gemäß D. R. P. 444914, dad. gek., daß man der SiO_2 -Gallerte vor beendeter Schrumpfung durch Zugabe eines Elektrolyten ein pH erteilt, das oberhalb 10 liegt. (D. R. P. 527 370 Kl. 12i vom 3/2. 1927, ausg. 17/6. 1931. Zus. zu D. R. P. 444914; C. 1927. II. 474.) DREWS.

Peter Spence & Sons, Ltd., Manchester, Ivor Paul Llewellyn, Thomas Ireland Craig und Alfred Kirkham, Manchester, *Herstellung von alkalihaltiger oder reiner Kieselerde*. Man erhält dieses Prod. in besonders leichter Form, wenn man das alkalihaltige SiO_2 in solcher Weise mit einem geeigneten Mg-Salz behandelt, daß Magnesia oder eine entsprechende Verb. auf dem SiO_2 niedergeschlagen wird. Das erhaltene Prod. wird abfiltriert, gewaschen u. getrocknet. Beispiel: 750 Teile alkalihaltiger SiO_2 werden bei gewöhnlicher Temp. mit 4,9 Teilen einer 76%ig. Lsg. von NaOH in 120 Teilen W. u. mit einer Lsg. von 45 Teilen MgSO_4 in 100 Teilen W. behandelt. Das erhaltene Prod. wird abfiltriert, gewaschen u. getrocknet. (E. P. 347 223 vom 24/1. 1930, ausg. 21/5. 1931.) DREWS.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Herstellung aktiver Kohle* aus C-haltigen Stoffen mittels Gasen u. Dämpfen unter Hindurchleiten dieser quer zur Bewegungsrichtung der zu behandelnden Stoffe im Schwebzustand, dad. gek., daß das Material mit Hilfe einer Schnecke oder anderer mechan. Vorr. langsam durch den Aktivierungssofen bewegt wird, während das aktivierende Gas im wesentlichen senkrecht zu dieser Richtung in so großem Überschuf unter steter Rückführung zirkuliert, daß das C-haltige Material in den durch die einzelnen Schneckengänge o. dgl. gebildeten Schichten in lebhaft wirbelnder Bewegung gehalten wird. (D. R. P. 524 613 Kl. 12i vom 26/1. 1928, ausg. 9/5. 1931.) DREWS.

Oskar Schober, Stuttgart, *Herstellung aktiver Kohle* nach D. R. P. 488944 1. dad. gek., daß man die C-haltigen Ausgangsstoffe vor oder während der Aktivierung in an sich bekannter Weise mit im allgemeinen 1% (bezogen auf die Trockensubstanz des Ausgangsmaterials) nicht übersteigenden Mengen von Alkalien oder alkal. wirkenden Stoffen behandelt. — 2. dad. gek., daß die Alkalien oder alkal. wirkenden Stoffe in Mengen von weniger als 1% angewendet werden. — 3. dad. gek., daß Na_2CO_3 verwendet wird. (D. R. P. 524 614 Kl. 12i vom 10/7. 1928, ausg. 7/5. 1931. Zus. zu D. R. P. 488944; C. 1930. I. 191.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ernst Wilke**, Heidelberg, und **Fritz Fried**, Mannheim), *Herstellung von Wasserstoff und Kohlenoxyd aus Methan* oder Methan enthaltenden Gasen, dad. gek., daß man die Ausgangsgase auf Metalloxyde, die in niedere Oxyde überzugehen vermögen, mit Ausnahme von Oxyden der Fe-Metalle, zweckmäßig in Form von Gemischen mit anderen festen Stoffen, einwirken läßt, worauf die niederen Oxyde durch O-abgebende Mittel in eine für die Umsetzung weiterer Mengen von CH_4 geeignete höhere Oxydationsstufe zurückverwandelt werden können. (D. R. P. 525 556 Kl. 12i vom 12/9. 1929, ausg. 26/5. 1931.) DREWS.

Franz Gülder, Gelsenkirchen (Erfinder: **W. Klempt**, Dortmund-Eving.), *Herstellung von Wasserstoff aus Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen* gemäß D. R. P. 446 488, dad. gek., daß je nach dem Grad der Erschöpfung des CO_2 aufnehmenden Stoffes der W.-Dampfzusatz gesteigert wird. (D. R. P. 525 284 Kl. 12i vom 2/12. 1927, ausg. 21/5. 1931. Zus. zu D. R. P. 446 488; C. 1927. II. 1068.) DREWS.

Nathan Grünstein, Deutschland, *Herstellung von Kohlenstoff und Wasserstoff aus flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen*. Die KW-stoffe werden in Ggw.

von Katalysatoren unterhalb ihrer Zers.-Temp. dissoziiert. Als Katalysatoren eignen sich Fe, Ni o. dgl., welche auf Trägerstoffe niedergeschlagen sind; als solche dienen z. B. Kohle, welche ohne weiteres im Endprod. bleiben kann oder aber MgO, welches aus dem Endprod. auf chem. Wege herausgelöst werden kann. (F. P. 704 601 vom 20/10. 1930, ausg. 22/5. 1931. D. Prior. 3/10. 1929 u. 25/7. 1930.) DREWS.

Chemie-Verfahren G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Natriumnitrat*. Ein im Verf. selbst gewonnenes Gemisch von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4Cl , CaSO_4 u. CaCO_3 wird mit NaCl u. NH_3 behandelt. Das hierbei anfallende feste Gemisch von Na_2SO_4 u. CaCO_3 wird mit HNO_3 behandelt, wobei CaSO_4 u. eine Lsg. von NaNO_3 entstehen; die entweichende CO_2 findet im Verf. Verwendung. Die NH_4Cl -Lsg. wird gekühlt u. gibt hierbei einen Teil des NH_4Cl ab. Die alsdann mit CO_2 behandelte Mutterlauge wird mit dem im Verf. erhaltenen CaSO_4 zusammengebracht. (F. P. 702 966 vom 13/9. 1930, ausg. 22/4. 1931. D. Prior. 3/10. 1929. E. P. 350 343 vom 12/9. 1930, ausg. 9/7. 1931. D. Prior. 3/10. 1929.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Elektrolytische Herstellung von Natriumchlorat*. Man elektrolysiert eine Chromat enthaltende NaCl -Lsg. bei Temp. von etwa 50—55°. Die Anoden bestehen aus Graphit u. die Kathoden aus Fe. In dem Maße, wie sich der Elektrolyt an Chlorat anreichert, fügt man festes Natriumchlorid hinzu, so daß die Sättigungsgrenze für die Lsg. an NaCl stets erhalten bleibt. Eine derartige Lsg. enthält 500 g NaClO_3 neben 140 g NaCl . (F. P. 704 325 vom 24/10. 1930, ausg. 18/5. 1931. D. Prior. 28/10. 1929.) DREWS.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Berlin (Erfinder: O. F. Kaselitz und Hans Grasshoff, Berlin), *Herstellung reiner Rubidium- (und Caesium-) Verbindungen* aus Rb- (Cs-) Mg-Phosphat, gek. durch die Umsetzung mit Salzen oder Hydroxyden, deren Kationen Phosphate oder Mg-Doppelposphate bilden, die schwerer l. sind als Rb- (Cs-) Mg-Phosphat. (D. R. P. 525 086 Kl. 121 vom 29/5. 1930, ausg. 18/5. 1931.) DREWS.

René Moritz, Frankreich, *Herstellung von leichtem Calcium- und Magnesiumcarbonat*. Man läßt auf eine Suspension von calciniertem Dolomit unter Druck CO_2 u. Erdalkalichloride einwirken. Das Filtrieren oder Dekantieren der CaHCO_3 -freien Fl. erfolgt ebenfalls unter Druck. Der Rückstand besteht aus CaCO_3 . Das Filtrat kann mit KCl umgesetzt werden, so daß man unmittelbar K_2CO_3 , CO_2 u. MgCl_2 erhält. Zur Reinigung des K_2CO_3 von Mg-Salzen behandelt man es unter Druck mit CO_2 u. geeigneten Chloriden. (F. P. 701 529 vom 30/11. 1929, ausg. 17/3. 1931.) DREWS.

Kali-Chemie A.-G., Berlin, *Herstellung von Engelschem Salz (Kaliumbicarbonat-Magnesiumcarbonatdoppelsalz)* aus Ammoniumcarbonat-Magnesiumcarbonatdoppelsalz u. K-Salzen mit Hilfe eines Überschusses von CO_2 , dad. gek., daß die Umsetzung unter Zusatz von Magnesiumcarbonattrihydrat vollzogen wird. (D. R. P. 524 984 Kl. 121 vom 11/1. 1929, ausg. 18/5. 1931.) DREWS.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig, *Nutzbarmachung der Mutterlauge von der Fällung des Magnesiumkaliumcarbonats ($\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$)* aus MgCl_2 u. KCl enthaltenden Lsgg. mit NH_3 u. CO_2 bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ oder NH_4HCO_3 für den Prozeß, dad. gek., daß ein äquivalenter Anteil der Mutterlauge mit dem MgO dest. wird, das aus dem bei der Zers. des Doppelsalzes für die K_2CO_3 -Gewinnung anfallenden MgCO_3 erhalten wird. (D. R. P. 526 388 Kl. 121 vom 7/9. 1928, ausg. 5/6. 1931.) DREWS.

Hans Schraube, Dresden, *Herstellung von Bariumhydrat aus Bariumsulfid*, dad. gek., daß man BaS -Lsg. in der Hitze mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ unter Durchleiten eines indifferenten Gases u. bzw. oder eines W.-Dampfstromes behandelt. 2. dad. gek., daß man den Rk.-Komponenten etwas $\text{Sr}(\text{OH})_2$ hinzufügt. (D. R. P. 527 033 Kl. 12m vom 23/12. 1930, ausg. 12/6. 1931.) DREWS.

Rhenania-Kunheim Verein chemischer Fabriken A.-G., Berlin, übert. von: **Friedrich Rüsberg**, Mannheim, und **Gustav Claus**, Mannheim-Wohlgelegen, *Herstellung von Bariumhydroxyd*. (A. P. 1 799 989 vom 24/5. 1928, ausg. 7/4. 1931. D. Prior. 22/6. 1927. — C. 1930. II. 2028 [D. R. P. 503 496].) DREWS.

Kali-Chemie Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Bariumortho- und Bariumtrisilicaten*. (Russ. P. 14 907 vom 27/5. 1927, ausg. 30/4. 1930. D. Prior. 27/8. 1926. — C. 1927. II. 2416 [D. R. P. 449 737].) RICHTER.

Henry Blumenberg jr., V. St. A., *Herstellung von Calciumborat*. Bei der Verarbeitung des boraxhaltigen Mineralen gibt man $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ zu, so daß neben dem Calcium-

borat noch NaNO₃ entsteht. Beide Stoffe werden getrennt weiter verarbeitet. (F. P. 38 609 vom 30/5. 1930, ausg. 22/6. 1931. Zus. zu F. P. 695 274; C. 1931. I. 1337.) DREWS.

Ferdinand Krauß, Braunschweig, und **Gerhard Jörns**, Kalkberge, *Herstellung von Calciumsulfat- $\frac{1}{2}$ -Hydrat*, dad. gek., daß CaSO₄ · 2 H₂O zunächst bis zu der Temp. erhitzt wird, bei der die Verzögerungserscheinungen durch den Wasserdampfdruck aufgehoben werden u. dann bis zu der Temp. abgekühlt wird, bei der die reguläre Entwässerung des 2-Hydrates zum $\frac{1}{2}$ -Hydrat stattfindet. — Anwendung hoher Temp. ist nicht erforderlich. (D. R. P. 528 864 Kl. 80b vom 31/10. 1929, ausg. 4/7. 1931.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von lagerbeständigem Calciumchlorid*. Auf beliebige Weise hergestelltes CaCl₂ wird in möglichst fein verteiltem Zustand mit auf 160—180° erhitzter Luft in Berührung gebracht. Die Dauer der Berührung soll höchstens einige Sekunden betragen. Das CaCl₂ soll in dem gleichen Sinne wie die Luft in der Anlage zirkulieren. (F. P. 702 688 vom 27/9. 1930, ausg. 14/4. 1931 D. Prior. 26/10. 1929.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Trocknen von Calciumhypochlorit*. Feuchtes Ca-Hypochlorit, das gegebenenfalls CaCl₂ enthalten kann, wird zunächst mit ca. 150° h. Luft zerstäubt. Das so vorgetrocknete Prod. wird alsdann mit Luft von 160—170° weiter behandelt. Anschließend folgt Abkühlen des von der Luft getrennten Endprod. (F. P. 705 393 vom 12/11. 1930, ausg. 5/6. 1931. D. Prior. 15/11. 1929.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von trockenem hochwertigem Calciumhypochlorit*. Die durch NaOH dauernd schwach alkal. gehaltene Hypochloritlsg. wird bei gewöhnlichem Luftdruck in feinsten Verteilung in h. Luft zerstäubt. (F. P. 704 166 vom 20/10. 1930, ausg. 15/5. 1931. D. Prior. 28/10. 1929.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Entfernen von Calciumchlorid aus kristallinischem Calciumhypochlorit*. Das Hypochlorit wird ohne weitere Zugabe von W. mit einer dem vorhandenen CaCl₂ entsprechenden Menge von fein verteilten Alkalisalzen solcher Säuren behandelt, deren Ca-Salze schwer oder unl. sind. Man verwendet z. B. fein verteiltes Na₂SO₄. (F. P. 701 918 vom 12/9. 1930, ausg. 25/3. 1931. D. Prior. 17/9. 1929.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung eines stabilen Bleichpulvers*. Bleichpulver beliebigen Ursprunges wird bei erhöhten Temp. in feinst verteiltem Zustande mittels eines in gleicher Richtung fließenden, auf ca. 160—180° erhitzten Luftstromes schnell entwässert. Das Bleichpulver darf nur wenige Sekunden mit der Trockenluft in Berührung bleiben. (E. P. 348992 vom 25/9. 1930, ausg. 11/6. 1931. D. Prior. 26/10. 1929.) DREWS.

Permutit Co., New York, übert. von: **Abraham Sidney Behrman**, Chicago, *Herstellung von Basenaustauschern*. Trocknes gekörntes Silicagel wird mit einer verd. Lsg. von Na-Aluminat u. anschließend mit einer konz. Lsg. von Na-Aluminat gekocht. Das erhaltene körnige Prod. wird gewaschen u. getrocknet. (A. P. 1 811 531 vom 4/11. 1927, ausg. 23/6. 1931.) DREWS.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Paul Wetzel, *Zum Meinungsaustausch über das Wort Keramik*. Philolog. Erörterungen. (Sprechsaal 64. 559—60. 23/7. 1931. Berlin.) SALMANG.

A. Dietzel, *Die Forschungen von Morey, Kracek und Bowen im Dreistoffsystem Kali-Kalk-Kieselsäure*. (Vgl. C. 1931. II. 295.) (Sprechsaal 64. 573—76. 30/7. 1931.) SALMANG.

W. Kerstan, *Beitrag zur Kenntnis weißer Blechgrund-Emails*. Vf. erörtert die für die Haftung wichtige Frage der Wrkg. von CoO u. NiO beim Emaillieren u. kündigt Verss. über weiße Grundemails an. (Sprechsaal 64. 557—59. 23/7. 1931. Köln.) SALMANG.

Lang, *Borax und Soda als Zusatzmittel beim Vermahlen der Blechgrundemails*. Beide Salze wirken als Rostschutz- u. Stellmittel, Soda mehr als Rostschutz-, Borax mehr als Stellmittel. Borax soll h. u. sehr konz. zugegeben werden. (Keram. Rdsch. 39. 435—36. 23/7. 1931.) SALMANG.

—, *Beitrag zur chemischen Widerstandsfähigkeit von Porzellanpuderemails*. Die heute viel verwendeten kieselsäurearmen Emails erleichtern das Aufschmelzen u. die

Massenfabrikation, sind aber wenig widerstandsfähig gegen Säuren. Vf. schlägt vor, deshalb die F-Verbb. aus dem Gemenge fortzulassen. (Glashütte 61. 524—26. 20/7. 1931.)

SALMANG.

E. Zschimmer, *Die Palette der modernen Kolloidfarben*. Vf. bespricht die Herst. von Silbergelb, von Se-Färbung, CdS-Gelb u. Se-Rubin, (durch Doppelverb. von CdS u. CdSe noch nicht bekannter Zus. gefärbt). Daneben können eine Reihe von Verbb., welche sich im Glase lösen, auch als Dispersoide vorkommen. S färbt unter reduzierenden Verhältnissen zuweilen B₂O₃-reiche Glasflüsse blau. Vf. diskutiert dann die verschiedenen Farbmöglichkeiten in Ggw. von S u. Se, die Se-Entfärbung u. die Technologie solcher Farbgläser. (Sprechsaal 64. 521—24. 539—42. 9/7. 1931. Karlsruhe, Techn. Hochschule.)

SALMANG.

A. Rosenfeld, *Ein interessanter Fall von Steinbildung im Glase*. Durch Risse in der Ofenmauer kam kalte Luft an den Hafen u. frof etwas Gemenge an seiner Innenseite an. Dieses Gemenge löste sich zu spät ab u. konnte nicht mehr einschmelzen, so daß es Steine zurückließ. (Sprechsaal 64. 542—43. 16/7. 1931.)

SALMANG.

S. Rolf, *Die Glaskühlung mit Kühltöpfen*. Die zu kühlenden Glaswaren wurden in einem Blechtopf, einem Tontopf mit Blechdeckel u. einem isolierten Blechtopf mit Blechdeckel in den Ofen eingesetzt u. nach Erreichung von 560—600° mit den Töpfen herausgenommen u. die Temp. gemessen. Die Vorteile der Isolierung waren gering. Vorteile bringt der isolierte Deckel. (Keram. Rdsch. 39. 449—50. 30/7. 1931.)

SALMANG.

George Hooper und **C. E. Williams**, *Zusammensetzung und Eignung der Glasformen*. Die Mängel von Grauguß u. Weißguß lassen sich durch eine Mischung beider weitgehend verringern. Solches Material entspricht im Gebrauch trotz der Nachteile immer noch den teuren legierten Stählen, welche enttäuscht haben. Verchromte Formen haben sich besser eingeführt, lassen aber bei komplizierten Oberflächen wegen der schwierigen Verchromung zu wünschen übrig. (Glashütte 61. 521—22. 20/7. 1931. Philadelphia, Pa.)

SALMANG.

P. Gilard, **P. Swings** und **A. Hautot**, *Über die Durchlässigkeit der Gläser für ultraviolette Strahlen*. II. (I. vgl. C. 1931. II. 294.) Die Vff. untersuchten hier den Einfluß in geringeren Mengen im Glase vorkommenden Oxyde. In einem Glase 5 SiO₂ · 0,25 CaO · 0,25 MgO · 0,25 BaO · 0,25 Al₂O₃ · Na₂O wird die Durchlässigkeit durch Zusatz von 2% Sb₂O₃ u. noch mehr durch 2% As₂O₃ vermindert. Die Durchlässigkeit solcher Grundgläser wie der oben beschriebenen ist gering. Die Wrkg. von NiO hängt vom Grundglase ab. In einem Soda-Kalkglas wird die Durchlässigkeit vermindert, in einem Tonerde-Kalk-Sodaglas wenig verändert, in einem Natron-Magnesiaglas wird sie erhöht, in einem Kali-Magnesiaglas vermindert. Cr₂O₃ vermindert die Durchlässigkeit eines Kali-Kalkglases u. eines Natron-Zinkglases, besonders stark aber bei einem Kali-Barytglas. Dieses Cr-haltige Glas war das einzige, welches eine Zone starker Absorption zeigte, welche von 2 Transparentzonen eingefasst war. Bei anderen Cr-haltigen Gläsern wurde dies nicht beobachtet. CoO verminderte die Durchlässigkeit von Natron-Barytgläsern u. Natron-Zinkgläsern. Besonders stark leidet sie in verschiedenen Grundgläsern durch Zusatz von MnO₂, Fe₂O₃ oder CuO. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 17. 362—68. 1931. Lüttich, Univ. u. Cristalleries de Val St. Lambert.)

SALMANG.

U. S. Bureau of Standards, *Wärmeausdehnung von Soda-Kalkgläsern*. (Vgl. C. 1931. I. 1958.) In Ergänzung dieser Arbeit werden 2 weitere Formeln angegeben, welche es gestatten, aus der Zus. die Wärmedehnung zu errechnen. (Siehe Original.) (Journ. Franklin Inst. 211. 666. Mai 1931.)

SALMANG.

Hermann Salmang und **Andreas Rittgen**, *Die Wärmeausdehnung roher und gebrannter Tone* (Untersuchungen mit einem Differentialdilatometer). Die vielen, sich oft widersprechenden Veröffentlichungen über die Konst. gebrannter Tone wurden krit. gesichtet u. daraus ein Bild der Änderungen in der Konst. beim Brennen abgeleitet. Dann wurde an 15 Tönen die Umwandlung beim Brennen dilatometr. untersucht. Es ergab sich dasselbe Bild wie durch Literatursichtung: Die bei reinen Tönen zwischen 80 u. 160° auftretenden Unstetigkeiten entsprechen der Austreibung des oberflächlich adsorbierten W. Die bei 200—300° auftretende Schrumpfung ist auf das Zusammenziehen der Gele zurückzuführen. Ihr Vork. ist eine Stütze der Theorie der Bildsamkeit durch Kolloidhäutchen auf den Tonteilchen. Die bei etwa 450° beobachtete Veränderung in rohen Tönen ist auf den Austritt des Kristallwassers, die von 480—650° streuende auf die Bldg. von Metakaolin zurückzuführen. Der Existenzbereich des

letzteren ist verschieden groß. Er verursacht die Schwindung bei 600—850°. Er zerfällt zwischen 800 u. 1100° in Sillimanit, γ -Al₂O₃ u. SiO₂, welche als Quarz erscheint. Von 1200° an bildet sich mehr u. mehr Mullit. Die beim Abkühlen hoch gebrannter Tone bei etwa 700—800° auftretende starke Veränderung im Ausdehnungsverh. ist durch den Transformationspunkt des im gebrannten Ton vorhandenen Glases bedingt. Damit konnte das Springen glasreichen keram. Brennguts (Porzellan) beim Abkühlen im Ofen erklärt werden. Hoch gebrannte Tone enthalten viel Glas oder viel Tridymit u. Cristobalit. Die bei feucht gelagerten niedrig gebrannten Tonen bei 300—400° auftretenden Effekte in Ausdehnungskurven rühren von der Zerstörung von gebildeten Hydraten her. Der völlige Verlust der Bildsamkeit hängt mit der Metakaolinbildung zusammen. Die bei der rationellen Analyse oft beobachtete schlechte Löslichkeit der Al₂O₃ beruht auf der Hydratisierung von SiO₂ u. Al₂O₃. Die Differential-Dilatometerkurven lassen Schwachbrand von Normalbrand unterscheiden. Die β - α -Quarzwandlung beginnt schon bei 540° u. erreicht ihren Höhepunkt oft erst in Tonen bei 600°. (Sprechsaal 64. 447—49. 465—68. 481—85. 501—04. 517—21. 11/6. 1931. Aachen, Techn. Hochsch., Inst. f. Gesteinshüttenkunde.) SALMANG.

René Dubrisay, *Die tonigen Kolloide und ihre Anwendung in der Keramik*. (Vgl. C. 1931. II. 395.) Bericht über Verss., welche im wesentlichen früher veröffentlicht wurden. (Bull. Soc. Encour. Ind. Nationale 130. 176—82. März 1931.) SALMANG.

M. Pohorzeleck, *Kaolin und seine Aufbereitung*. Kurze Beschreibung der folgenden Verff. zur Reinigung u. Aufbereitung des Kaolins: Naturschlammverf., Rinnenschlammverf., Flächenschlammverf., rinnenloses Schlammverf. (Reinigung mit Hilfe von Peptisierungsmitteln, Reinigung auf kolloidchem. Wege unter Zusatz geringer Mengen von Elektrolyten, elektrosmot. Reinigung von plast. Kaolinen). (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 75. 994—96. 1/8. 1931. Oschatz.) LESZYNSKI.

I. Weyer, *Der Verlauf der Reaktion von Kaolin und Kalk bei statischer Erhitzung*. Die Kalkbindung an Kaolin wurde an Neuroder Pholirit von 0,03 mm Blättchengröße unter verschiedenen Temp.-Bedingungen untersucht. Die Rk. begann wesentlich tiefer, als bisher angenommen, nämlich schon bei 600° unter Bildung von CaO·Al₂O₃. Sie hängt von der Dissoziation des Kalkes ab. SiO₂ reagiert erst bei 700°, SiO₂ u. BaCO₃ reagieren auch erst ab 700°. SiO₂ u. CaO bilden 2 CaO·SiO₂, welches zwischen 700 u. 1300° nur in der β -Form vorkommt u. kein Zerrieseln zeigt. Ausbleiben des Zerrieselns ist also kein Zeichen für das Fehlen von 2 CaO·SiO₂. Bei 950° entsteht α -5 CaO·3 Al₂O₃, welches ohne Übergang in die stabile Modifikation in 3 CaO·Al₂O₃ übergeht. Dieses bildet sich langsam ab 1000° u. stark bei höheren Temp. 3 CaO·SiO₂ bildet sich ab 1300°, es konnten gute Krystalle hergestellt u. untersucht werden. (Zement 20. 560—64. 608—12. 692—94. 11/6. 1931. Kiel, Mineral. Inst. d. Univ.) SALM.

Jerzy Konarzewski, *Verbindungen des Systems CaO-Fe₂O₃ und ihre Rolle im Portlandzement I*. (Vgl. C. 1929. I. 2222.) In O₂-freier Atmosphäre beginnt die Zers. von Fe₂O₃ etwas oberhalb 1100°; gegen 1380° erreicht die Dampftension des Fe₂O₃ den gleichen Wert wie sein Partialdruck in Luft; oberhalb 1380° verliert demnach Fe₂O₃ O u. geht in Fe₃O₄ über; unterhalb dieser Temp. ist das Fe₂O₃ beständig. Die therm. Zers. des Fe₂O₃ unterscheidet sich von typ. Zerss. fester Körper zu einem neuen festen Körper u. Gas, da infolge der Bildung von festen Lsgg. zwischen Fe₂O₃ u. Fe₂O₄ der Dampfdruck nicht nur von der Temp., sondern auch von der Zus. der festen Phase abhängig ist. — Die Best. der Schmelz- u. Erstarrungskurven ergab, daß das System CaO-Fe₂O₃ nur die Verb. 2CaO·Fe₂O₃ (F. ca. 1400°) u. CaO·Fe₂O₃ (F. ca. 1215°) enthält. Beide kristallisieren leicht; beim Erhitzen des Systems CaO-Fe₂O₃ findet deutliche Zers. des Fe₂O₃ statt. (Roczniki Chemji 11. 516—28. 1931. Warschau, Techn. Hochsch.) SCHÖNFELD.

Hans Kühl, gemeinsam mit **W. Büssem** u. **F. Thilo**, *Kolloide Zementhärtung*. II. (I. vgl. C. 1930. I. 3093.) Eine gläserne Schmelze aus 50,2% CaO, 12,9% Al₂O₃ u. 26,9% SiO₂ wurde mit 20% KOH, welche frei von CO₂ war, verformt u. CO₂-frei gelagert. Die Zugfestigkeit betrug bei Luft- u. bei W.-Lagerung nach 28 Tagen 28,9 bzw. 23,4 kg. Weder die mkr., noch die röntgenograph. Unters. zeigten Anwesenheit von Krystallen. Es könnten höchstens bis 2% kristallin. vorgelegen haben. Damit ist die Möglichkeit rein kolloidaler Erhärtung gezeigt worden. (Zement 20. 650—51. 9/7. 1931.) SALMANG.

P. P. Budnikow und **M. I. Nekritsch**, *Einfluß einiger Zusätze auf die mechanischen Beschaffenheiten von Portlandzement*. (Vgl. C. 1931. I. 2378.) Einem Portlandzement wurden Flußspat, Phosphorit u. keram. Abfallgips, der 2 Stdn. bei 180° gegläht war, in

Mengen von 0,1 bis 5% zugesetzt. Flußspat erhöhte, in geringen Mengen zugesetzt, die Festigkeiten, während alle anderen Zusätze keine Wrkg. hatten. (Zement 20. 694—96. 23/7. 1931. Charkow, Rußl., Lab. f. Silikatechnologie d. Technolog. Inst.)
SALMANG.

E. Suenson, *Wasserdichtheit von Zementrohren*. Die Verss. an einer großen Anzahl Zement- oder Tonrohren zeigten, daß in der Hauptsache die Wasserdichtheit mit dem Zementgeh., der Intensität der Stampfung u. der Größe des Vol.-Gew. steigt. Wasserdichtere Rohre erhält man durch Imprägnierung mit Wasserglas oder Seife, aber nicht imprägnierte, in W. gelagerte Rohre sind dichter. Es wurde eine Selbstdichtung, auch mit dest. W., beobachtet, die teilweise auf Bakterien zurückzuführen ist; unreines W. dichtet sehr schnell. Auch mit Bzn. oder Methylalkohol konnte eine fortschreitende Dichtheit festgestellt werden. CO₂-haltiges W. wirkte stark zerstörend. Schließlich berichtet Vf. über eine Abweichung des POISEUILLESchen Gesetzes, da in den meisten Fällen die W.-Menge Q schneller anstieg als die Druckhöhe h, wahrscheinlich bedingt durch die zurückbleibende Porenluft u. durch die Schleimabsonderung. (Ingenieurvidenskabelige Skr. Serie B. 1930. Nr. 3. 5—76. Kopenhagen, Lab. f. Bau-technik.)
E. MAYER.

Stig Giertz-Hedström, *Das Wasser im Beton*. I. *Allgemeine Gesichtspunkte und spezielle Meßmethoden*. (Zement 20. 672—78. 16/7. 1931. Stockholm, Lab. d. Ingenieurwissenschaftsakad. — C. 1931. I. 989.)
SALMANG.

Alton J. Blank, *Prüfung zeigt, daß heißer Zement normalem Beton nicht schadet*. Die Mühlenwärme kann monatelang im Zement zurückgehalten werden. Die Temp. im Zementkuchen ist bei frisch, aber grob gemahltem Klinker 62°, bei gelagertem Zement nahe der Lufttemp. Bei feingemahltem Klinker sinkt die Abbindetemp. beträchtlich, ist aber immer bei kurzer Lagerung höher als bei längerer. (Concrete 39. 59—61. Juli 1931. Puebla, Mexiko, Co. de Cemento Portland „Landa“.)
SALMANG.

Martin, *Verwendung des natürlichen Anhydrits als Mörtelbildner*. Sehr reiner Anhydrit, frei von Doppelhydrat u. anderen Verunreinigungen, läßt sich nach feiner Vermahlung wie Estrichgips verarbeiten. Vf. weist auf einige Katalysatoren hin. (Tonind.-Ztg. 55. 846—47. 20/7. 1931. Arnstadt.)
SALMANG.

A. H. M. Andreassen, *Einige Beiträge zur Erörterung der Feinheitsanalyse und ihrer Resultate*. (Vgl. C. 1929. II. 976. 1930. I. 119. 423. II. 440. 968.) Vf. gibt hier eine eingehende Darst. seiner Arbeiten über Korngrößenbest. u. ihrer Bedeutung. (Wiss. Arch. Landwirtschaft. Abt. A.: Pflanzenbau 6. 230—59. 1931.)
SALMANG.

G. Krinke, *Die Aluminiumtitration nach der Oxychinolinacetatmethode bei der Silicatanalyse*. Vf. gibt zu der bekannten Methode genaue Ausführungsbeispiele. (Sprechsaal 64. 556—57. 23/7. 1931. Köthen, Anhalt. Keram. Inst. d. Gewerbe-Hochsch.)
SALMANG.

Walter Tepohl, *Über den Einfluß der Temperatur auf hydrolytische Glasprüfungen*. Durch Extraktionsverss. an vielen verschiedenartigen Gläsern bei verschiedenen Temp. wurde ermittelt, daß die Vers.-Temp. von großem Einfluß auf die Auslaugung ist. Überschneidungen der Grenzen hydrolyt. Klassen können vorkommen. Prüfungen müssen deshalb bei genau innegehaltenen Temp. vorgenommen werden. (Glastechn. Ber. 9. 390—96. Juli 1931. Phys.-techn. Reichsanst.)
SALMANG.

J. C. Redmond und **H. A. Bright**, *Schnellbestimmung von Magnesium in Portlandzement*. (Concrete 39. 65—68. Juli 1931. — C. 1931. II. 894.)
SALMANG.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: **Hermann Espig** und **Wolfgang Teubner**, Bitterfeld, *Oberflächenbehandlung von Gegenständen aus synthetischem Korund*. Die betreffenden Gegenstände werden mit einer geschmolzenen Substanz, welche vorzugsweise Borsäure enthält, behandelt. An Stelle der Borsäure kann auch Alkalitetraborat Verwendung finden; insbesondere benutzt man Na-Tetraborat. Als Verdünnungsmittel dient NaCl. (A. P. 1 806 589 vom 12/6. 1930, ausg. 26/5. 1931. D. Prior. 11/2. 1929.)
DREWS.

Frederick William Atack, Kingston, übert. von: **Edward Hope**, Oxford, *Glasartige Masse*. (A. P. 1 644 131 vom 26/12. 1925, ausg. 4/10. 1927. E. Prior. 26/1. 1925. — C. 1929. II. 2813 [F. P. 657333].)
DREWS.

Deutsche Gasglühlicht-Auer-Ges. m. b. H., Berlin, *Verfahren zum Verstärken oder Hervorrufen von Farbkontrasten*. (D. R. P. 527 053 Kl. 42h vom 16/12. 1928, ausg. 13/6. 1931. — C. 1930. II. 2561 [E. P. 329946].)
GEISLER.

Stettiner Chamotte-Fabrik A.-G. vorm. Didier, Berlin-Wilmersdorf, *Trocknen insbesondere keramischer Waren in Kanaltrocknern*, in denen die zu trocknende Ware sich im Gegenstrom zu den Trocknungsgasen bewegt, dad. gek., daß die Temp. der auch nach ihrer Sättigung der zu trocknenden Ware entgegengeführten Trocknungsgase so geregelt wird, daß sie bei Erreichung der Sättigung unterhalb der Verdampfungstemp. der in der Ware enthaltenen Fl. liegt. (D. R. P. 525 155 Kl. 82a vom 12/1. 1927, ausg. 20/5. 1931.) DREWS.

Super-Cement Co., Michigan, übert. von: **Ellis Watmough Reed-Lewis**, Detroit V. St. A., *Zement*. Zementklinker werden mit Tannin oder Gerbsäure enthaltendem Gips u. einer Menge akt. SiO₂ vermahlen, welche ausreicht, um das beim Abbinden des Zements entstehende freie CaO zu binden. Als akt. SiO₂ dienen Traß, Hochofenschlacke, Kieselgur u. dgl. Die Zemente binden schnell ab u. liefern sehr feste Erzeugnisse. (A. P. 1 805 104 vom 11/8. 1927, ausg. 12/5. 1931.) KÜHLING.

Glöckner-Werke A.-G., Abteilung Mannstaedtwerke, Troisdorf, **Arturo Malignani und Camillo Malignani**, Udine, *Löschen des im Zement überschüssig enthaltenen Calciumoxydes*. Das Zementgemenge durchläuft in Berührung mit Dampf einen Raum, welcher mit Heiz- u. Kühlvorr. ausgestattet ist, die eine schnelle Steigerung der Temp. des Gemenges bei seinem Eintritt in den Raum sowie deren Regelung an Stellen des Weges, die in Beziehung zum Verlauf der Rk. stehen, sowie deren Wiedererhöhung am Entleerungsende des Raumes ermöglichen. (Schwz. P. 136 865 vom 6/2. 1929, ausg. 17/2. 1930. It. Prior. 7/2. 1928.) DREWS.

Egon Meier, Halle a. S., *Dichten von Zementmörtel, Beton o. dgl.*, dad. gek., daß man dem Zement vor der Verarbeitung Aluminiumnaphthenat zusetzt. — Durch Verwendung von 2 Teilen Aluminiumnaphthenat je 100 Teile Zement wird hohe Wasserdichtigkeit erzielt. (D. R. P. 528 807 Kl. 80b vom 30/10. 1929, ausg. 3/7. 1931.) KÜ.

Niederlandsche Gutta Percha Maatschappij, Haag, Holland, *Herstellung mehrschichtiger Körper für Bau- und Verkleidungszwecke*. (D. R. P. 526 685 Kl. 80b vom 6/6. 1928, ausg. 9/6. 1931. E. Prior. 2/9. 1927. — C. 1929. II. 2836 [E. P. 658 553].) KÜ.

George Miller Thomson, Caledonia, Kanada, *Vermischen von Schaum mit Aufschlämmungen hydraulischer Bindemittel*. (D. R. P. 522 552 Kl. 80b vom 8/2. 1928, ausg. 1/5. 1931. — C. 1931. I. 839 [Can. PP. 278 510/11 u. 278 513].) KÜHLING.

Ambler Asbestos Shingle & Sheeting Co., übert. von: **Edward J. Buczkowski**, Amblor, V. St. A., *Wasserdichte Isoliermittel*. Zu Mischungen von Faserstoffen, besonders Asbest, Zement u. gegebenenfalls W., wird die wss., zweckmäßig unter Tonzusatz hergestellte Emulsion bituminöser Stoffe, besonders Asphalt, gegeben, die M. unter Druck geformt u. abbunden gelassen. (A. P. 1 804 740 vom 5/2. 1930, ausg. 12/5. 1931.) KÜHLING.

C. F. Burgess Laboratories Inc., übert. von: **Arlie William Schorger**, Madison, Wisconsin, *Überzugsmittel für Mauern, Wände und Wandbekleidungen*, bestehend aus CaSO₄-Pulver in irgendeiner Form, wie Gips, Anhydrid, gefälltes CaSO₄ oder totgebrannter Gips, ferner aus Glimmerpulver, Asbestmehl, Ca(OH)₂ u. Casein — z. B. aus 40—60 Teilen CaSO₄, 15—35 Teilen Glimmerpulver, 10—15 Teilen Asbestmehl, 8—10 Teilen Casein, 5—7 Teilen Ca(OH)₂. (A. P. 1 808 865 vom 31/3. 1927, ausg. 9/6. 1931.) M. F. MÜLLER.

Richard Nacken und K. Fill, Zur Chemie des Gipses. Über d. Calciumsulfat u. s. Hydrate. Berlin: Tonindustrie-Ztg. 1931. (48 S.) gr. 8°. M. 2.50.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

P. Krische, *Die gegenwärtigen Forschungs- und Lehrstätten für Agrikulturchemie*. (Ernährung d. Pflanze 27. 230—31. 15/5. 1931.) SCHULTZE.

J. Z. Zaleski, *Aufbewahren von Kalkstickstoff*. Kalkstickstoff unterliegt während der Lagerung einer Zers., wobei zunächst nichtflüchtige N-Verbb. u. NH₃ entstehen. Ohne Zutritt von Luft u. Feuchtigkeit, bzw. bei trockener Luft aufbewahrter Kalkstickstoff unterliegt nicht der Zers. CO₂ scheint nur einen geringen Einfluß auszuüben. CaCl₂ beeinflusst die Haltbarkeit ungünstig, MnO₂ verhindert die Bldg. von Dicyandiamid nicht. Öl wirkt störend auf die Zers. Die Zers. steigt mit der Temp. u. Feuchtigkeit, auch mit der Zeit, jedoch ist keine Proportionalität zu der Zeit vorhanden. (Przemysl Chemiczny 15. 271—74. Aug. 1931.) SCHÖNFELD.

T. R. Swanback, *Hyperhumus*. Feld- u. Gewächshausverrs. mit Tabakpflanzen

unter Zusatz von Hyperhumus (bis zu 80 t pro acre), einem Prod. von torfähnlicher Beschaffenheit mit 80% organ. Substanz. Wesentliche Wachstumsförderung war nur auf reinem Sand wahrzunehmen, dagegen nicht auf Kulturböden, die schon organ. Substanz enthielten. (Report Connecticut agricult. Exp. Stat. 53. 220—27. 1929 Connecticut Agricultural Experiment Station.) W. SCHULTZE.

W. Paeckelmann, P. Pfeffer und H. Udluft, *Untersuchungen an Verwitterungsböden des Devons und Carbons im nordöstlichen Sauerlande*. I. Stück. *Der Massenkalkboden von Brilon in Westfalen*. Der mächtige Lehm Boden der Briloner Hochfläche ist nach den Unterss. der Vff. kein Verwitterungsboden des Massenkalkes, da die bodenbildenden Rückstände desselben zu gering sind u. die seit der Kreidezeit in Lsg. gegangenen Kalkmengen zu klein sind. Die Lehme dürften Verwitterungsprod. der den Massenkalk überragenden Schieferberge sein, wobei sie allerdings aus Verwitterungsrückstände der Kreide enthalten. Die eigentlichen Verwitterungsrückstände der Kreide trifft man in dem festeren u. kräftiger gefärbten Höhlen- u. Spaltenlehm. (Mitt. Laborat. Preuß. Geolog. Landesanstalt 1931. Nr. 13. 10—20. 1931.) ENSZLIN.

W. Paeckelmann, P. Pfeffer und H. Udluft, *Untersuchungen an Verwitterungsböden des Devons und Carbons im nordöstlichen Sauerlande*. II. Stück. *Tonschiefer- und Grawackeböden bei Madfeld und Brilon*. (I. vgl. vorst. Ref.) Das Material zu den Unterss. wurde besonders angelegten Aufschlüssen entnommen, um die zusammengehörenden Materialien zu bestimmen. Die Analyseergebnisse bezogen auf humus- u. wasserfreie Substanz wurden nach Umrechnung auf 1% Tonerde berechnet u. die Werte graph. in Verfolg der Bodenhorizonte dargestellt. Über die Schlüsse aus den Analysen vgl. Original. (Mitt. Laborat. Preuß. Geolog. Landesanstalt 1931. Nr. 13. 21—42. 1931.) ENSZLIN.

Jenő Becker, János Csiky und Árpád Ráth, *Über den Nährstoffbedarf ungarischer Böden und über die Resultate ihrer Düngung*. (Vgl. ARANY, C. 1931. II. 616.) Nährstoffmangelverss. an verschiedenen Böden Ungarns: Best. der Bodenrk., des Kalkzustandes u. des wurzellösl. K u. P₂O₅-Geh. nach NEUBAUER. (Mezőgazdasági-Kutatások 4. 174—86. Mai 1931. Budapest, Kgl. ungar. chem. Landesinst., Agrochem. Univ.-Inst. u. Kecskemét, Agrochem. Lab.) SAILER.

René Dubrisay, *Einfluß der Adsorptionerscheinungen bei der Festlegung der Düngemittel durch den Ackerboden*. Die Festlegung der P₂O₅ durch den Bodenkalk wird durch die Ggw. von kolloidalen Tonsubstanzen erheblich beeinflußt. (Chim. et Ind. 25. Sonder-Nr. 3 bis. 825—28. März 1931.) W. SCHULTZE.

—, *Die Verwendung von Äthylenzoyd und Dichloräthylen als Räuchermittel*. Bericht über Gewinnung u. Eigg. der Gase u. ihre Verwendung zur Desinfektion. (Rev. Produits chim. 34. 202—04. 15/4. 1931.) GRIMME.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Bodo Haak, Neurössen), *Überführung von Salzen, insbesondere Düngemitteln u. dgl. in kugelige Gebilde oder Körper ähnlicher Form* gemäß D. R. P. 525 542, dad. gek., daß man Kühfl. verwendet, die feinverteilte Stoffe enthalten. — Ein hierfür geeigneter Stoff ist CaCO₃. (D. R. P. 525 542 Kl. 16 vom 2/2. 1928, ausg. 26/5. 1931. Zus. zu D. R. P. 518 090; C. 1931. I. 2255.) DREWS.

Frans Georg Liljenroth, Stockholm, *Herstellung eines Düngemittels*. (D. R. P. 528 013 Kl. 16 vom 13/3. 1927, ausg. 24/6. 1931. Schwed. Priorr. 23/12. 1926, 15/2. 1927. — C. 1928. I. 2125 [F. P. 631 421].) KÜHLING.

Chemieverfahren-G. m. b. H., Bochum, *Gleichzeitige Herstellung eines Kaliumnitrat-Natriumnitratmischdüngers* u. von Kaliumsulfat durch Umsetzung von KNO₃ mit Na₂SO₄, 1. dad. gek., daß Na₂SO₄ mit einer h. gesätt. oder nahezu gesätt. KNO₃-Lsg. ausgerührt wird, wobei sich Glaserit ausscheidet, worauf die nach Abtrennung des Glaserits dann erhaltene Mutterlauge zwecks Ausscheidung eines Gemisches von KNO₃ u. NaNO₃ gekühlt, das Mischsalz abgetrennt u. in den streufähigen Zustand übergeführt wird, während der abgetrennte Glaserit nach bekanntem Verf. mit so viel W. ausgerührt wird, daß eine Lsg. von Na₂SO₄ u. festes K₂SO₄ erhalten werden. — 1 weiterer Anspruch. (D. R. P. 525 845 Kl. 16 vom 1/12. 1929, ausg. 3/6. 1931.) DREWS.

Nikodem Caro, Berlin-Dahlem, und **Albert R. Frank**, Berlin-Halensee (Erfinder: Hugo Heimann, Berlin-Wittenau), *Herstellung von kernnährstoffhaltigen organischen Düngemitteln* durch Einw. von NH₃ auf rezente u. fossile Pflanzenkörper gemäß D. R. P. 507 320, 1. dad. gek., daß die Ausgangsprod. bei gewöhnlichem Druck vorzugsweise in trockenem Zustand bei Temp. von 50—300° einer gelinden Oxydation

mit oxydierenden Gasen, insbesondere Luft, in Ggw. von NH₃ unterworfen werden. 2. dad. gek., daß die NH₃-Einw. nach der Oxydation erfolgt. 3. dad. gek., daß bei festen Ausgangsstoffen Zuschläge, insbesondere Alkali- oder Schwermetallsalze, zugesetzt werden. 4. dad. gek., daß die Rk.-Wärme zur Trocknung der Ausgangssubstanz u. Aufrechterhaltung der Arbeitstemp. ausgenutzt wird. (D. R. P. 527 313 Kl. 16 vom 31/1. 1929, ausg. 16/6. 1931. Zus. zu D. R. P. 507 320; C. 1930. II. 2820.) DREWS.

„Humus“ Deutsche Bodenkultur G. m. b. H., Berlin, *Herstellung stickstoffhaltiger Humusdüngemittel*, 1. dad. gek., daß humusartige, organ. Stoffe, wie Torf, Braunkohle o. dgl., vorzugsweise solche Sorten, die stark sauer sind, insbesondere ein Überschub davon, mit Harnstoff in Ggw. genügender Feuchtigkeitsmengen gemischt u. darauf mit NH₃ behandelt werden. 2. dad. gek., daß die humushaltigen Ausgangsstoffe einer vorhergehenden Aufschließung, insbesondere durch Zusatz geringer Mengen leicht O abgebender Verbb., wie KMnO₄, Na-Perborat, H₂O₂ o. dgl., unterworfen werden. 3. dad. gek., daß das Prod. mit Kulturen aerober, aus NH₃ eiweißbildender Hefen versetzt wird. (D. R. P. 525 846 Kl. 16 vom 16/3. 1927, ausg. 30/5. 1931.) DREWS.

Samuel M. Doolittle, Decker, V. St. A., *Düngemittel*. Zerkleinerte pflanzliche Abfallstoffe werden mit Ca(OH)₂ überschichtet, darüber eine aus Stalldünger, Tabakabfall, zerkleinertem Getreide, NH₃, Kali u. P₂O₅ bestehende Schicht angeordnet u. die M. von Zeit zu Zeit begossen. Sowohl die ablaufende Fl. wie der Rückstand sind wertvolle Düngemittel. (A. P. 1 810 239 vom 11/11. 1929, ausg. 16/6. 1931.) KÜHL.

Ohio Sanitary Engineering Corp., übert. von: John T. Travers und Oliver M. Urbain, Columbus, V. St. A., *Düngemittel*. Aus häuslichen oder Abwässern von Schlächtereien, Zuckerfabriken, Gerbereien u. dgl. werden die kolloiden Bestandteile durch Neutralisation u. Zusatz von Elektrolyten in Form reversibler Gele gefällt. Den Ndd. werden kolloide Verbb. des K, NH₄ u. P, wie Kalium- oder Ammoniumaluminiumsilicat u. Phosphorsilicat sowie ein wasserlösliches N enthaltendes Bindemittel zugesetzt u. die Mischungen getrocknet. (A. P. 1 810 802 vom 29/4. 1929, ausg. 16/6. 1931.) KÜHLING.

Ignaz Kreidl, Wien, *Saatbeizmittel*. (D. R. P. 524 844 Kl. 451 vom 20/7. 1923, ausg. 13/5. 1931. Oe. Prior. 28/6. 1923. — C. 1927. I. 1733 [Oe. P. 105 065].) SARRE.

F. Leibbrandt, Freiburg, *Verfahren zur Herstellung von physiologisch wirkenden Kupfer-Arsenverbindungen*, dad. gek., daß man Schweinfurtergrün mit Salzen einer starken Base u. einer Säure, die schwächer als Essigsäure u. stärker als die arsenige Säure ist (z. B. hochmolekulare Fettsäuren), in solchem Verhältnis zur Umsetzung bringt, daß höchstens die zwei Essigsäurekomplexe im Schweinfurtergrün ersetzt werden. (Ung. P. 101 992 vom 10/6. 1930, ausg. 16/2. 1931. D. Prior. 19/6. 1929.) G. KÖNIG.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: Walter Schoeller, Berlin Charlottenburg), *Arsenathaltige Schädlingsbekämpfungsmittel mit erhöhter Giftigkeit*, gek. durch einen Zusatz von Stoffen, die im Magen- u. Darmkanal der Schädlinge die As-Komponente reduzieren; z. B. Sulfite, Jodide, Metalle. (D. R. P. 526 705 Kl. 451 vom 22/12. 1928, ausg. 9/6. 1931.) GRÄGER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Insektenvertilgungsmittel* aus As-Verbb. im Gemisch mit Stoffen wie Melasse, Zucker, Glycerin usw., gek. durch Zusatz von stark riechenden Phenolen, Phenolsulfo- oder Carbonsäuren, Hexahydrobenzocarbonsäuren, Naphthensäuren usw. — Durch diese Zusätze wird die Pilzbdg. der Mittel völlig zurückgedrängt. (D. R. P. 526 179 Kl. 451 vom 10/5. 1927, ausg. 3/6. 1931.) SARRE.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

H. Vennewald, *Der Reibungswiderstand in träben Flüssigkeiten unter besonderer Berücksichtigung der Setzarbeit in der naßmechanischen Aufbereitung*. Mit Hilfe eines besonderen Induktionsverf. zur Messung von Fallgeschwindigkeiten von Kugeln in Suspensionen, Trüben u. Widerstandsmessungen in zähen Mitteln werden Gesetzmäßigkeiten für den reibenden Einfluß u. die Geschwindigkeitsverluste fester Bestandteile in den Lsgg. aufgestellt, Geschwindigkeitsmessungen im pulsierenden W.- u. Trübenstrom erörtert u. auf röntgenkinematograph. Wege die Geschwindigkeitsunterschiede der Fallkörper beim Fall in verschiedenen dichten Waschrüben nachgewiesen. (Glückauf 67. 857—85. 27/6. 1931.) SILLE.

M. E. Lipetz und **M. M. Rimskaja**, *Oberflächenaktivität und Oberflächenspannung als Methode zur Untersuchung von Flotationsreagentien*. Die Oberflächenspannung der Flotiermassen wurde im App. von REHBINDER (C. 1927. II. 1451) gemessen. Das p_H ist von großem Einfluß auf die Oberflächenaktivität von Elektrolyt-Flotiermassen (schwache Säuren u. Basen). Die aromat. Amine, Carbonsäuren u. Phenole sind in W. schwach dissoziiert; an der Grenze mit Luft sind nur die Moll. akt. Auf dieser Eig. beruht das von A. B. TAUBMAN ausgearbeitete Verf. der *capillar-manometr.* Titration zur Best. der Konz. des Flotagens in wss. Lsg.: Es wird die Grenzflächenspannung einer gesätt. Lsg. von α -Naphthylamin bestimmt; hierauf wird aus einer Mikrobürette titrierte HCl zugesetzt unter dauernder Best. der Oberflächenspannung; infolge Bldg. der $C_{10}H_7NH_2$ HCl nimmt die Grenzflächenspannung bis zur Neutralisation zu. Hieraus läßt sich die Löslichkeit des α -Naphthylamins in W. berechnen (0,496 g/l bei 20°). In gleicher Weise wurde die Löslichkeit von *m-Xylidin* (0,66%), *o-Kresol* (2,794%), *m-Kresol* (2,375%), *p-Kresol* (2,146%), *Capronsäure* (1,082%) u. *Heptylsäure* (0,261%) bestimmt. Diese Löslichkeitsbest. sind zugleich ein Beweis der umgekehrten Proportionalität zwischen Löslichkeit u. Oberflächenaktivität. Die capillarmanometr. Methode wurde auch zur Best. des Einflusses des p_H auf die Oberflächenaktivität des Flotagens an der Grenze W.-Toluol u. W.-Bzl. verwendet. Untersucht wurde *p-Toluolsulfosäure* u. α -Naphthylamin. Bei Zusatz von HCl nimmt die Dissoziation u. Grenzflächenspannung der *p-Toluolsulfosäure* ab; bei Zusatz von Lauge nimmt die Grenzflächenspannung bis zum Neutralpunkte zu; beim weiteren Laugenzusatz nimmt die Oberflächenspannung wieder ab, die Oberflächenaktivität demnach zu. Ähnlich verhält sich α -Naphthylamin. — *Adsorptionsisothermen der Flotogene an der Grenze W.-Öl*. Bei der Best. der Oberflächenspannungsisotherme von *Ölsäure* an der Grenze W.-Bzl. durch capillarmanometr. Titration der wss. Phase an der Grenze mit Luft wurde festgestellt, daß die Säure selbst bei sehr hohen Konz. in Bzl. bei neutraler u. saurer Rk. nicht in das W. übergeht. Ferner wurde die Oberflächenspannung von *p-Kresol* an der Grenze W.-Öl untersucht u. die Verteilungskoeff. bestimmt. *p-Kresol* ist in Bzl.-Lsg. teilweise als $(CH_3C_6H_4OH)_2$ assoziiert. (Nichteisenmetalle [russ.: *Zwetyne Metally*] 1931. 594 bis 610.) SCHÖNFELD.

L. M. Bekker, *Reaktionsprodukte von Phosphorpentasulfid und Kresol als Flotationsreagentien*. (Vgl. JERTSCHIKOWSKI, C. 1930. I. 2472.) Für die Darst. des als „Aeroflot“ von der AMERICAN CYANAMID CY. vorgeschlagenen Flotiermittels wird folgende Methode empfohlen: Gepulvertes P_2S_5 wird allmählich in Kresol eingetragen u. das Gemisch $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf 115–130°, dann kurz auf 135–140° erhitzt; das Rk.-Prod. ist eine nach H_2S riechende spezif. schwere Fl. Bei Erzen mit 1,95% Cu-Geh. wurde eine Auslaugung von durchschnittlich 80% Cu erzielt. — Beim Schütteln von *Thio-kresol* mit $PbCO_3$ u. $CuCO_3$ in Ggw. von W. u. A. bildeten sich kleine Mengen *p,p-Di-tolyldisulfid*, nach der Rk.:

$$2CuCO_3 + 4CH_3C_6H_4SH = Cu_2(CH_3C_6H_4S)_2 + (CH_3C_6H_4S)_2 + 2H_2O + 2CO_2$$

(Nichteisenmetalle [russ.: *Zwetyne Metally*] 1931. 477–86.) SCHÖNFELD.

N. P. Assejew, **K. F. Beloglasow** und **N. S. Greiwer**, *Über die Säurehydrometallurgische Aufarbeitung von Kalkerzen*. Es wurde der Lösungsverlauf von Marmor, Calcit u. Kalkstein in H_2SO_4 verschiedener Konz. untersucht. Die Bldg. von $CaSO_4$ -Häuten führt zu einem scharf ausgeprägten Minimum der Rk.-Geschwindigkeit der Ca-Carbonate bei einer H_2SO_4 -Konz. von ca. 2%. Die Dicke der durchreagierten Schicht der $CaCO_3$ -Körner hängt von der Konz. der H_2SO_4 , nicht aber von der Korngröße des Materials ab. Der Grad der Zerkleinerung ist deshalb von großem Einfluß auf den H_2SO_4 -Verbrauch. Die Ergebnisse sind von größter Wichtigkeit in bezug auf hydrometallurg. Verff. der Extraktion von Metallen aus Kalkgesteinen. So konnte aus einem synthet. „Erz“, bestehend aus Marmor, Calcit, Kalkstein u. Malachit unter Anwendung von nur 10–12,5% der theoret. berechneten H_2SO_4 -Menge 90% Cu herausgel. werden. (Nichteisenmetalle [russ.: *Zwetyne Metally*] 1931. 570 bis 81.) SCHÖNFELD.

—, *Fortschritte in der Zinkmetallurgie*. (Engin. Mining World 2. 353–54. Juni 1931.) COHN.

C. G. Maier, *Zinkverhüttung vom chemischen und thermodynamischen Gesichtspunkt aus*. Die bisher ermittelten thermodynam. Daten (spezif. Wärme, Entropie, freie Energie) von Zn u. seinen Verbb. ZnO , ZnS , $ZnCO_3$, Zn-Sulfate u. Zn-Silicate werden einer genauen Prüfung unterzogen u. diskutiert. Der Rk.-Mechanismus bei der Red.

von ZnO durch Kohle wird besprochen u. die Ursache der Unterschiede zwischen tatsächlichem u. theoret. CO₂-Geh. im Retortengas erörtert. — Vf. behandelt weiter die Frage der direkten Gewinnung von fl. Zn durch Red. von ZnO mit CO-Gas. Es werden aus den thermodynam. Daten die hierzu erforderlichen Bedingungen (bei 700° ca. 50 Atmosphären Gesamtgasdruck) berechnet. — Auf Grund der vorangehenden Betrachtungen wird ein idealer therm. Kreislauf für die Zn-Gewinnung entwickelt, der sich aus 5 Teilen zusammensetzt: 1. ein Ofen zur Red. des auf $\geq 900^\circ$ vorerhitzten ZnO durch CO-Gas; 2. ein Gasentwickler, in welchem die Rk.-Gase von 1. über weißglühende Kohle ($\cong 1100^\circ$) geleitet werden; 3. eine Kondensationsvorlage zur Gewinnung des Zn-Geh. aus den Rk.-Gasen; 4. eine Vorr. zum Wärmeaustausch; 5. ein Gasbehälter zur zeitweiligen Lagerung von CO. Die therm. Bedingungen dieses Prozesses u. die Reoxydation des Zn im Rk.-Gas sowie im Zusammenhang damit die Bldg. von Zn-Staub wird ausführlich behandelt. — Vf. beschreibt den Mechanismus der schon früher C. 1927. II. 628 erörterten Red. von ZnO durch Methan, u. bestimmt ferner aus den thermodynam. Daten die Bedingungen für den Ablauf der Rk.: $2\text{ZnO} + \text{ZnS} \rightarrow 3\text{Zn} + \text{SO}_2$, der aber infolge der schnellen Umkehrbarkeit der Rk. im Kondensator keine prakt. Bedeutung zukommt. — Es wird allgemein an Hand von Beispielen auf die Wichtigkeit u. Brauchbarkeit der thermodynam. Betrachtungsweise zur Best. metallurg. Prozesse, aber auch auf die Grenzen dieser Methode hingewiesen. (U. S. Dpt. Commerce, Bureau of Mines, Bull. Nr. 324. 93 Seiten.) COHN.

—, *Neuer Zinkreduktionsprozeß*. Es wird die Red. von Zinkoxyd mit Methan oder Naturgas beschrieben. (Metal Ind. [London] 38. 499—502. 15/5. 1931.) COHN.

W. W. Sacharow und **A. A. Zeidler**, *Methoden zum Auslaugen des Kupfers mit Ammoniak und ihre Anwendung bei der Erzaufbereitung in der U. d. S. S. R.* Die NH₃-Auslaugung von Cu-Erzen wird als ein unvollkommenes Verf. bezeichnet, das durch Flotation verdrängt werden sollte. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 1931. 638—44.) SCHÖNFELD.

G. G. Sapewalow und **A. D. Pogorelow**, *Entfernung des Antimons bei der Raffination von Schwarzkupfer*. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 1931. 493—94.) SCHÖNFELD.

C. Frick, *Bemerkung über wismuthaltiges Kupfer*. Nach einer Schilderung der physikal. u. chem. Eigg. von reinem Bi wird das Verh. von Cu mit variablen Bi-Gehh. untersucht. Ergebnis: Mit steigendem Bi-Geh. nehmen schnell ab die Festigkeit, Kontraktion, Dehnung, Walzbarkeit, Bearbeitbarkeit, Leitfähigkeit der Legierung; ein Bi-Geh. von über 0,05% verhindert die Walzbarkeit u. Bearbeitbarkeit. — Die infolge der geringen Löslichkeit des Bi im Cu sich bei minimalen Bi-Gehh. an den Korngrenzen des zuerst erstarrten Kupfers abscheidenden Bi-Mengen — bei größeren Bi-Gehh. sind die Wismuttröpfchen regellos im Schmelzbild zerstreut — verursachen durch ihre Neigung, sich beim Erstarren auszudehnen, ein Bersten der Legierung. (Metallbörse 21. 1395—96. 25/7. 1931.) SILLE.

G. Kessel, *Germanium*. Über das Vork. u. die Aufarbeitung von Germanit. (Chem.-Techn. Rdsch. 46. 319. 7/7. 1931. Berlin-Köpenick.) JUNG.

Charles Pack, *Spritzguß von Bronze und anderen neuen Legierungen*. Zum sog. „die casting-Prozeß“ werden vor allem Legierungen auf Zn- u. Al-Basis benutzt. Bei den Zn-Legierungen (z. B. 3% Cu, 0,1% Mg, Rest Zn von 99,99% Geh.) ist höchste Reinheit des Zn erstes Erfordernis, wenn man Verschlechterungen der mechan. Eigg. infolge von Alterungsvorgängen einigermaßen vorbeugen will. Legierungen auf Al-Basis zeigen Neigung zu Porosität. — Probestücke aus einer Zn-Legierung zeigten eine Zugfestigkeit von 35 000 lbs/sqi. (~ 2450 kg/qcm), die nach 10tägiger Einw. von W.-Dampf auf 30 000 lbs/sqi. (~ 2100 kg/qcm) zurückging. In praxi sind so hohe Werte in der Regel nicht erreichbar. Eine vom Vf. konstruierte Maschine arbeitet mit höheren Drucken; es gelang, mit ihr Stücke zu erzeugen, die bei einer Zugfestigkeit von 60 000 lbs/sqi. (~ 4200 kg/qcm) wesentlich geringere Verschlechterung beim Alterungstest zeigten, als alle anderen. — Die Eigg. von Legierungen auf Mg-, Cd- u. Cu-Basis beim „die casting“-Verf. werden ebenfalls besprochen, wengleich das Verf. bei diesen Legierungen vorerst noch selten benutzt wird. Die nach dem die casting-Verf. hergestellten Stücke zeigen bei richtiger Arbeitsweise verbesserte Qualität bei billigerem Herst.-Preis gegenüber anderen Gießverf., insbesondere bei Massenfabrikation. (Metal Progress 20. 72—78. 100. Juli 1931. New York.) HARTNER.

Henri Marius, *Bronzeguß in starre Metallschalen*. Die Beeinflussung der Eigg. von Metallgußstücken durch Gießen in feste Schalen sowie die wirtschaftlichen Vorteile

dieses Verf. werden erörtert, die Aufnahmefähigkeit von Kupferzinnlegierungen für Bleizusätze u. die günstigsten Arbeitsbedingungen für Schalenfluß (Gußtemp., Schmelzbehandlung) beschrieben. (Metal Ind. [London] 39. 75—76. 24/7. 1931.) SILLE.

M. Schied, *Das Erschmelzen von dichter Bronze für Hochdruckbeanspruchung*. Nach einem Hinweis auf die üblichen Fehler beim Einschmelzen von Gußstücken für W.-Drucke bis zu 400 at aus Bronze werden Richtlinien zur Erzielung einwandfreier Güsse aufgestellt. Grundbedingungen sind: Eine geeignete Legierung, die dichtes u. gleichmäßiges Gefüge aufweist, mit 83% Cu, 6,5% Sn, 8,5% Zn, 1% Ni unter Zugabe von 1% der Charge an Phosphorkupfer; Verwendung einwandfreier, reiner Rohmaterialien, sachgemäßes Arbeiten während des Schmelzens unter Beachtung des Einflusses der Schmelzzeit, der Gase aus der Schmelzatmosfera auf das Metallbad, einer zweckmäßigen Desoxydation u. richtiger Einschmelzbedingungen der Legierung. (Gießerei 18. 603—04. 24/7. 1931.) SILLE.

Owen W. Ellis, *Das Walzen von Phosphorkupferlegierungen mit Phosphorgehalten bis zu 5%*. (Vgl. C. 1931. I. 3392.) Walzbarkeit von Phosphorkupfer mit 2—6% P, mit u. ohne Zusätze von Mg u. Ni. Diese Legierungen lassen sich w. gut auswalzen, wenn die Breitung klein genug gewählt wird, um das Cu-CuP-Eutektikum langsam aufzuschließen. (Journ. Inst. Metals 45. 383—90. 1931.) NIKLAS.

L. J. Brice, *Einige Eigenschaften von Silicium-, Aluminium-Bronzen*. Unters. über den Einfluß von Si auf Brinellhärte, mechan. Eig. u. Mikrostruktur von 3 Cu-Al-Legierungen mit bzw. 5,0; 7,25 u. 10,0% Al. Bei der 5%ig. Al-Cu-Bronze verbessern Si-Zusätze bis zu 2% die allgemeinen Eig.; mehr Si erhöht die Härte weiter, führt aber zu geringerer Zähigkeit u. Duktilität. Geeignete Warmbehandlung ermöglicht beträchtliche Verbesserungen: Eine angelassene Legierung mit 3,5 Si zeigte mechan. Eig., die mit denen einer n. 10%ig. Al-Bronze vergleichbar waren. Die Bronze mit 7,25% Al erlaubt Zusatz von Si bis zu 4%; besonders günstige mechan. Eig. zeigt sie beim Zusatz von 2,86% Si. Oberhalb von 3% Si nehmen Zähigkeit u. Duktilität so stark ab, daß die Legierungen prakt. unbrauchbar werden. — Bei der 10%ig. Bronze bewirkt 1% Si bedeutende Steigerung der Härte, gleichzeitig sinken aber Duktilität u. Zähigkeit stark ab. Noch mehr Si macht die Legierungen mechan. unbrauchbar. — Proben von Legierungen mit ca. 10% Al u. bzw. 0,07, 0,17, 0,46 u. 0,98% Si wurden 30 Min. bei 800° gehalten u. dann teils an der Luft, teils im Ofen (mit einer Geschwindigkeit von 2° pro Minute) abgekühlt. In allen Fällen waren die mechan. Eig. der langsam gekühlten Proben denen der rasch gekühlten weitaus unterlegen; nur die Brinellhärte zeigte bei den 3 Legierungen mit niedrigem Si-Geh. eine geringe Steigerung. Über die Mikrostruktur der verschiedenen Legierungen geben 32 Photogramme Aufschluß. (Journ. Inst. Metals 45. 209—28. 1931. Woolwich, Res. Depart.) HARTNER.

K. L. Ackermann, *Über das Cadmium in Hochbleilagermetallen*. Vf. hat „die für Lagermetalle wichtige Pb-Ecke nachgeprüft, zur Klärung, wie sich das Cd im n., unvollständigen Gleichgewicht in den rasch erstarrten Hoch-Pb-Legierungen verhält.“ — Nach seinen Gefügeaufnahmen treten in der technolog. wichtigen Pb-Ecke des Diagramms Pb-Sb-Cd in Übereinstimmung mit ABEL, REDLICH u. ADLER (C. 1928. II. 2634) nur die eutekt. Phasen auf, ohne Mischkrystallarten, dazu in den übereutekt. Gefügefeldern die charakterist. grobkristallinen CdSb-Ausscheidungen aus der peritekt. Umsetzung der Sesquiverb. — Tritt Sn zu dem System Pb—Sb—Cd hinzu, so bilden sich im unvollkommenen Zustand komplizierte Systeme aus, indem die SbSn-Phase mit ihren jeweiligen porphy. Gemengen mit Pb gleichzeitig mit auftritt. — Selbst angenommen, daß eine feste Lsg. von Cd in Pb mit der Sättigungsgrenze 4—5% Cd existiert, so tritt diese Mischkrystallphase im Diagramm Pb—Sb—Sn—Cd bei den technolog. brauchbaren Legierungen doch nicht in Erscheinung. — Legierungen mit weniger als 5% Sb sind zu weich; solche mit über 4% Cd sind wegen ihrer außerordentlich gesteigerten Sprödigkeit kaum brauchbar. Das Cd zeigt in den hoch Pb-haltigen Lagermetallen wesentlich andere Eig. als das ihm äußerlich so nahe verwandte Sn. Alle Legierungen mit Sb- u. Cd-Gehh. über 2% sind gekennzeichnet durch langgestreckte Trakrystalle u. zeigen einen grobfaserigen Bruch. In der Wrkg. auf die Härte ist das Cd bei niedrigen Konz. dem Sn gleich, bleibt dagegen bei gesteigerten Zusätzen hinter ihm zurück. Legierungen, in denen Cd u. Sn-Antimonid nebeneinander enthalten sind, erfahren eine Härtesteigerung. Die Schlagfestigkeit ist bei allen Cd-haltigen Lagermetallen mit mehr als 1,5% Cd schlechter, als bei den gleichen Cd-freien Hoch-Pb-Systemen, da das Gefüge zu stark beherrscht ist von langgestreckten, groben Krystallen der CdSb-Phase. — Cu tritt in Analogie mit dem System Sb—Sn—Cu bei nied-

rigen Cd-Konz. mit dem Cd nicht in Verb. Da letzteres sich bei dem raschen Erstarren der Legierungen im metastabilen Gleichgewicht mit dem Sb befindet, so tritt nirgends die stabile CdSb-Phase rein auf, sondern primär steht die intermediäre Kristallart Cd_2Sb_3 (?) in mehr oder weniger fortgeschrittener Umwandlung in CdSb. Bei Überschuß an Pb verschwinden die hoch-Sb-haltigen Cu-Phasen mit ihren porphyr. Zweistoffmengen, so daß als feste Phasen nur die Cu_3Sb - u. CdSb-Verbb. auftreten. Dasselbe ist der Fall, wenn Cu ganz oder teilweise durch Ni ersetzt ist, wobei dann die labile NiSb \rightarrow Ni_3Sb_3 -Kristallart mit auftritt. — Die Härte der Cu- u. Ni-haltigen Pb-Legierungen wird durch Zusätze bis zu 0,6% Cd nicht verändert. Bei höherem Cd-Geh. in Ggw. von Sn steigt die Härte etwas, bleibt aber bei einem vollen oder partiellen Ersatz des Sn merklich unterhalb dessen Werten. Die effektive 20%-Druckgrenze der Lagermetalle mit niedrigen Sn-Gehh. erfährt durch Cd-Zusätze unter 1,5% prakt. keine Verbesserung. Die spezif. Schlagfestigkeit aller Sn-haltigen Legierungen mit Sb-Gehh. oberhalb 15% bleibt durch Cd bis zu 1% unbeeinflusst. Von 1,5% Cd an tritt eine Verringerung der Stauchfestigkeit auf. Alle Pb-Lagermetalle, in denen das Sn durch die gleiche Menge Cd ersetzt ist, weisen infolge der grobkristallinen CdSb-Phase schlechtere Schlagfestigkeit u. niedrigere Härte u. Druckfestigkeit auf. Der Widerstand gegen Gleitbewegung wird bei einem Ersatz des Sn-Antimonids durch die Cd-Phase vermindert. Das Original belegt alle Befunde durch 6 Tabellen u. 27 Diagramme u. Mikrophotogramme. (Metall-Wirtschaft 10. 593—97. 24/7. 1931. Dortmund.)

O. Hengstenberg und **F. Bornefeld**, *Die an hitzebeständige metallische Werkstoffe zu stellenden Anforderungen und ihre Prüfung*. Bei Beurteilung eines hitzebeständigen Werkstoffes sind neben anderen Anforderungen hauptsächlich die chem. Widerstandsfähigkeit u. die mechan. Eig. bei höheren Temp. zu beachten. Die größte Schwierigkeit bereitet die Prüfung der chem. Eig., da hierbei nur Vers. von längerer Dauer ein maßgebendes Bild über das Verh. des Werkstoffes geben, u. zwar sind Glühzeiten von 120—240 Stunden notwendig. (Krupp. Monatsh. 12. 153—58. Juni 1931. Essen.)

E. M. Wise, *Ist eine Änderung in der festen Löslichkeit ein Nachteil oder ein Vorteil?* Vf. zeigt allgemein die Wichtigkeit der Änderungen in fester Lsg. unter dem Einfluß von Temp. u. mechan. Behandlung für die metallurg. Eig. von Legierungen. Es werden zahlreiche Beispiele angegeben, so das Verh. des Systems Fe-C u. der mit Cr, Ni, W u. a. legierten Edeltähle; der Einfluß von Temperaturänderung u. Alterung auf Härtung u. Verfestigung von Legierungen des Al, Cu, Ni, Zn, Sn u. der Edelmetalle. (Mining and Metallurgy 12. 270—72. Juni 1931.)

Hans A. Horn, *Schweißtechnische Streifzüge*. Probestäbe aus Stahl wurden autogen u. mit verschiedenen Elektroden im Lichtbogen geschweißt u. darauf bei Temp. von 20°, 150° u. 250° zerrissen. Die Ergebnisse sind in Kurven zusammengestellt. Ferner werden an Hand von Abbildungen verschiedene Fehler besprochen, die bei der Schweißung von Dampfkesselnähten anzutreffen sind. (Schmelzschweißung 10. 173—79. Juli 1931. Berlin-Charlottenburg.)

Schmidt, *Elektrisches Schweißen nach dem Langmuirverfahren mittels Arcatomgerät*. Das in der AEG. ausgearbeitete Verf. gestattet das Verschweißen von Blechen von 0,5—12 mm u. von Stahl mit 1% u. 14% Mn bei einer Dicke von 1—12 mm, Al bis 20 mm u. Messing bis 3 mm Durchmesser usw. (Ztschr. Dtsch. Technik [russ.: Germanische Technika] 10. 32—35. 1931. Berlin.)

William Butters, *Das Löten zur Herstellung guter elektrischer Kontakte*. Vf. beschreibt eine Reihe techn. Einzelheiten beim Löten, die beachtet werden müssen, um elektr. gut leitende Verbb. zu erhalten. (Power 73. 909—10. 9/6. 1931.)

M. U. Schoop und **J. v. Ries**, *Das Schoopsche Metallspritzverfahren im Dienste der Elektromedizin*. Verwendung des SCHOOPSchen Metallspritzverf. zur Herst. von metallisierten Geweben für Diathermieelektroden. (Umschau 35. 459—62. 6/6. 1931.)

N. A. Isgaryschew und **A. A. Kusnetzowa**, *Elektrolytisches Überziehen von Metallen mit Bleisuperoxyd und dessen Antikorrosionseigenschaften*. Es wurde versucht, PbO_2 in alkal. Lsg. auf Eisen u. Cu elektrolyt. niederzuschlagen. Aus $Pb(OH)_2$ in NaOH bestehende Elektrolyte, ohne Zusätze, liefern keine befriedigenden Überzüge. Zusätze von Resorcin, Tannin, Glucose, Glycerin, Hypochlorit, NH_4 -Persulfat + Glucose u. von Perborat + Glucose erwiesen sich als günstig. Elast., beständige Überzüge auf Cu u. Messing wurden in einem Bade von 1 Liter W., 40 g NaOH,

10,5 g Pb, 0,001% Resorcin, bei einer Stromdichte von 0,003 Amp./qcm u. 1—1,2 V., Elektrodenentfernung 5 cm, 60°, mit einer Stromausbeute von 68 bis 85% erhalten. Auf Eisen, namentlich Guß, wurden befriedigende Überzüge mit einem Bade, enthaltend 0,1% Glucose u. 0,25% Perborat bzw. 0,25% NH₄-Persulfat erzielt. Die mit PbO₂ überzogenen Metalle sind widerstandsfähig gegen H₂O-gesätt. u. CO₂-haltige Luft, gegen Leitungswasser u. NaCl-Lsg. 5%ig. H₂SO₄ war ohne Einw., konz. H₂SO₄ wirkt zerstörend. Gegen HNO₃ u. HCl ist der PbO₂-Überzug nicht widerstandsfähig. (Ztschr. Elektrochem. 37. 359—62. Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 1931. 449—53.) SCHÖNFELD.

Seiji Kaneko, *Über die Streukraft der Elektroplattierlösung*. Angabe eines Differentialausdruckes, durch den der Einfluß verschiedener Faktoren auf das Streuvermögen dargestellt wird. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 34. 135B. April 1931. Tokio, Elektrotechn. Lab.) KUTZELNIGG.

R. Weiner, *Die galvanische Verkupferung des Aluminiums*. Nach einer kurzen Übersicht über die Verff. zur Elektroplattierung des Al mit Cd, Zn u. Ni werden die Grundlagen der elektrol. Verkupferung von Al zu Kontaktzwecken, besonders das Verf. von H. GINSBERG, eingehend erörtert, u. festgestellt, daß die zu verkupfernde Al-Fläche durch anod. Oxydation u. anschließende Entfernung der gebildeten Oxydhaut auf rein chem. Wege aufgeraut werden muß. Die näheren Arbeitsbedingungen werden systemat. festgelegt u. die erzielten Metallndd. eingehend mkr. untersucht. Eine Umgehung der anod. Ätzung durch rein chem. Behandlung, sowie die Bldg. einer hauchdünnen Cu-Unterlage durch reine Zementation in Kupferchlorid-Salzsäurelsgg. verschiedenster Zus. ist bisher erfolglos geblieben. (Ztschr. Elektrochem. 37. 349—56. Juli 1931.) SILLE.

Electro Metallurgical Co., West Virginia, übert. von: **Augustus B. Kinzel**, Beechhurst, V. St. A., *Stickstoffhärtung von Eisen und Stahl*. Die in üblicher Weise mittels NH₃ zu härtenden Gegenstände werden in fein gepulverte, nicht metall. Stoffe, wie Kohle, MgO, SiO₂, Asbest o. dgl., eingebettet. Es werden sehr gleichmäßig gehärtete Oberflächen erhalten. (A. P. 1 808 355 vom 11/5. 1929, ausg. 2/6. 1931.) KÜHL.

Vanadium Corp. of America, Bridgeville, übert. von: **Byramji D. Saklatwalla**, Crafton, V. St. A., *Vanadiumstahl*. Zu einem in üblicher Weise bereiteten u. gereinigten, mit fl. Schlacke bedeckten Stahlbad wird ein Reduktionsmittel u. ein ganz oder teilweise unreduzierter V enthaltender Rohstoff gegeben. Das Verf. ist wirtschaftlicher als die bisherige Bereitung von Vanadiumstahl, bei welchem der Stahl mit fertigem FeV legiert wird u. vermeidet Verluste durch Oxydation. (A. P. 1 811 698 vom 20/12. 1928, ausg. 23/6. 1931.) KÜHLING.

William T. Little, Westfield, V. St. A., *Verarbeitung von zinnhaltigem Blei*. Die Rohstoffe werden mit geschm. Mischungen von Na₂CO₃ u. NaNO₃ behandelt, die Erzeugnisse mit W. ausgezogen, die erhaltene Lsg. bis zur Neutralisation mit nitrosen Gasen behandelt, vom ausgefallten Sn(OH)₂ abfiltriert, eingedampft, vorhandenes NaNO₃ durch Auskrystallisierenlassen gewonnen u. zur Verarbeitung weiterer Mengen von Sn enthaltendem Pb verwendet. (A. P. 1 811 360 vom 1/11. 1928, ausg. 23/6. 1931.) KÜHLING.

William E. Greenawalt, Denver, V. St. A., *Verarbeitung von Kupfererzen*. Oxyde u. Sulfide enthaltende Kupfererze werden zwecks Auslaugung der oxyd. Bestandteile mit Säure ausgezogen, aus der Lsg. das Cu auf chem. Wege gefällt, der ungel. Anteil mittels Schaumschwimmverf. o. dgl. angereichert, geröstet, das Erzeugnis mit W. ausgelaugt, die Lsg. elektrolysiert, der Rückstand mit verd. Säure ausgelaugt, die jetzt erhaltene, Fe enthaltende Lsg. ebenfalls elektrolysiert, das während der Elektrolyse gebildete Ferrisalz mit dem auf chem. Wege gefällten Cu zu Ferrosalz reduziert u. die Lsg. von neuem elektrolysiert. (A. P. 1 810 895 vom 14/2. 1927, ausg. 23/6. 1931.) KÜHLING.

Cerro de Pasco Copper Corp., New York, übert. von: **Walter C. Smith**, Moylan, V. St. A., *Wismut*. Bleireiche Wismutlegierungen werden durch Verblasen an Bi angereichert u. die bis zu 75% Bi enthaltenden Erzeugnisse mit Schwefel u. FeS oder Cu verschmolzen. Es bildet sich neben hochprozentigem Bi eine das Pb, das zugesetzte Fe bzw. Cu u. Verunreinigungen enthaltende Speise, welche von Bi mechan. getrennt wird. (A. P. 1 809 871 vom 31/12. 1928, ausg. 16/6. 1931.) KÜHLING.

Binney Castings Co., übert. von: **Ralph L. Binney**, Toledo, V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus 40—80% Cu, 10—30% Ni, 6—9% Al, 6—9% Zn u. bis zu

5% V. Die Legierungen sind hitzebeständig, schuppen nicht bei hohen Temp. u. eignen sich zur Herst. von Glasgußformen, Verbrennungsmotoren u. dgl. (A. P. 1 811 682 vom 31/7. 1929, ausg. 23/6. 1931.) KÜHLING.

Fried. Krupp Akt.-Ges., übert. von: Hermann Voigtländer und Otto Kaufels, Esson, *Legierungen*. (A. P. 1800122 vom 3/3. 1929, ausg. 7/4. 1931. D. Prior. 2/5. 1928. — C. 1930. I. 2160 [E. P. 310 885].) KÜHLING.

A. C. Spark Plug Co. (Erfinder: Donald Wolf Randolph), Michigan, V. St. A., *Legierungen*. (Aust. P. 21007/1929 vom 2/7. 1929, ausg. 29/7. 1930. A. Prior. 1/4. 1929. — C. 1930. I. 3236 [F. P. 677 691].) KÜHLING.

Gustaf Newton Kirsebom, Brooklyn, V. St. A., *Herstellung von Metalllegierungen*. (D. R. P. 527052 Kl. 40b vom 9/7. 1929, ausg. 13/6. 1931. A. Prior. 18/7. 1928. — C. 1930. I. 579 [E. P. 315811].) KÜHLING.

National Tool and Metals Inc., Toranie, übert. von: Elmer C. Belding, Whittler, V. St. A., *Legierung*. 55% Ta, 4% Mo u. 41% W werden zusammengeschm. Die Legierung ist sehr hart u. zur Herst. von Schneidflächen geeignet. (A. P. 1 811 487 vom 16/4. 1929, ausg. 23/6. 1931.) KÜHLING.

Rolls-Royce Ltd., England, *Aluminiumlegierungen*. Die Legierungen enthalten neben Al 0,1—4% Mg, 0,5—2,5% Ni, 0,3—1,5% Fe, 0,5—5% Si, 0,01—0,2% Cr, bis zu 2% Mn u. bis zu je 0,5% Ti u. Cu. Zur Red. u. Reinigung setzt man vor dem Gießen bis zu 0,01% Na hinzu. Die Legierungen sind sehr beständig gegen zerstörende Einww., gut gieß- u. bearbeitbar. (F. P. 702 481 vom 23/9. 1930, ausg. 9/4. 1931. E. Prior. 24/10. 1929.) KÜHLING.

Richardson Co., Lockland, übert. von: Gibson Yungblut, Dayton, und Harry C. Fisher, Cincinnati, V. St. A., *Blattmetall*. Auf chem. Wege erzeugte Metallpulver werden in Bzl. emulgiert, die Emulsion auf der Oberfläche einer Elektrolytlsg. ausgebreitet u. das Bzl. durch Erwärmen verjagt. Das Metallpulver bleibt in zusammenhängender Schicht auf der Oberfläche des Elektrolyten u. wird zur Kathode eines elektr. Gleichstroms gemacht. Dabei erfährt die Schicht eine solche Verfestigung, daß sie mechan. abgehoben u. durch Erhitzen, Walzen u. dgl. weiter verarbeitet werden kann. (A. P. 1 811 485 vom 9/1. 1925, ausg. 23/6. 1931.) KÜHLING.

American Chemical Paint Co., Ambler, übert. von: James H. Gravell, Elkins Park, V. St. A., *Flußmittel für Lötzwecke*, bestehend aus ZnCl₂, C₄H₉·OH, C₆H₅NH₂·HCl u. „petrolatum“. An Stelle von petrolatum kann Stearinsäure, Palmitinsäure oder Stärkebrei verwendet werden. Das Mittel wird in festem Zustand oder in Lsg. benutzt. (A. P. 1 811 667 vom 4/2. 1930, ausg. 23/6. 1931.) KÜHLING.

Soc. Continentale Parker, übert. von: Charles Boulanger, Clichy, Frankreich, *Schutzschichten auf Gegenständen aus Aluminium, Magnesium oder Legierungen dieser Metalle*. Die zu schützenden Gegenstände werden in sd. wss. Lsgg. getaucht, welche neben Na₂CO₃ ein oder mehrere Alkalisalze oder -doppelsalze von Metallen enthalten, welche, wie Cr, Mo, W, V, Ti, U, Nb oder Mn mehrere Oxide bilden. Es wird z. B. eine sodaalkal. Lsg. verwendet, welche ein sulfomolybdänsaures u. ein phosphorchromsaures Alkali enthält. Die Erzeugnisse sind gegen Feuchtigkeit u. Salzlsgg. beständig. (A. P. 1 811 298 vom 21/10. 1929, ausg. 23/6. 1931. F. Prior. 10/11. 1928.) KÜHLING.

Copper Plate Sheet & Tube Co., übert. von: William E. Watkins, New York, *Überziehen von Metallen*. Die sorgfältig gereinigten Trägermetalle, vorzugsweise Eisen- oder Stahlbleche, werden durch ein geschm. Metall, besonders Zn, gezogen u. das verzinkte o. dgl. Erzeugnis mit einer Schicht eines fein verteilten anderen Metalls, besonders Cu, bedeckt, welches sich mit dem aufgeschm. Metall legiert. Hierauf wird bis zur Bldg. u. zum Festhaften der Legierung auf dem Trägermetall erhitzt. (A. P. 1 810 409 vom 29/5. 1929, ausg. 16/6. 1931.) KÜHLING.

Waldberg Soc. An., Paris, und Michael von Devecis, Budapest, *Galvanisierverfahren*. (E. P. 341 093 vom 11/10. 1929, ausg. 5/2. 1931. — C. 1931. I. 2671 [Schwz. P. 142 461].) KÜHLING.

Chromium Corp. of America, New York, übert. von: Walter S. Bohlman, Atlantic City, V. St. A., *Verchromen*. Das Innere von Kesseln, Rohren u. dgl., wie überhaupt schwieriger zugängliche Flächen werden dadurch ganz oder teilweise verchromt, daß sie als Kathode geschaltet werden u. der chromsäurehaltige Elektrolyt unter Druck durch eine gegen die Kathodenfläche isolierte Düse geschleudert wird, welche als Anode dient. (A. P. 1 809 826 vom 6/9. 1927, ausg. 16/6. 1931.) KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken (Erfinder: Wilhelmus Koopman, Jan Hendrik de Boer und Anton Eduard van Arkel), Eindhoven, Holland, *Vanadieren*.

(Holl. P. 23 765 vom 14/6. 1928, ausg. 15/4. 1931. — C. 1930. I. 2290 [E. P. 321 391].) KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Holland (Erfinder: E. H. Reernik), *Platinieren von Metallen.* (Russ. P. 13 172 vom 1/9. 1927, ausg. 31/3. 1930. — C. 1928. I. 1327 [E. P. 280 697].) RICHTER.

Frederick William Hammond, Chepstow, England, *Verfahren und Vorrichtung zum Überziehen von Metallkörpern, insbesondere zum Innenauskleiden von verlegten Wasserrohren.* Der Überzug wird elektrolyt. aus einer kolloiden Lsg. bzw. einer Emulsion von reinem Petroleumbitumen mit Asphaltöl u./oder Paraffinwachs u. etwas Schutzkolloid z. B. im Rohrrinnern abgeschieden. Das Rohr bildet den einen an einem Dynamo angeschlossenen positiven Pol. Der andere Pol wird z. B. durch eine im mit Überzugsmasse gefüllten Rohr befindliche Kupferkathode gebildet. (A. P. 1 805 215 vom 13/5. 1930, ausg. 12/5. 1931. E. Prior. 5/3. 1930.) BRAUNS.

Jakob Keulers, Hilden, *Verfahren zum Auskleiden der Innenfläche von Metallrohren, Behältern o. dgl. mit einer Rostschutzmasse,* 1. dad. gek., daß man das Rohr zunächst vollständig in h. Kleb-Fl., z. B. eine Pechmasse, eintaucht u. hierauf die bituminöse M. in heißfl. Zustände durch schnelles Drehen des Rohres oder durch Aufspritzen mittels einer umlaufenden Spritzvorr. aufträgt. — 2. dad. gek., daß beim Abkühlen des Werkstückes während des Rotierens gleichzeitig eine an sich zum Isolieren von Rohren bekannte äußere Isolierschicht aus bitumengetränktem Isolierstoff, Jute, Wollfilzplatte o. dgl. aufgebracht wird. — Die Klebmasse hat den Vorteil, daß sie die nicht so gut haftende Bitumenschicht festhält. Sie erhält zweckmäßig Zusätze, wie Zinkstaub, Schiefermehl, gemahlene Walzhaut o. dgl. (D. R. P. 528 331 Kl. 75c vom 5/1. 1930, ausg. 27/6. 1931.) BRAUNS.

Soc. Continentale Parker, Frankreich, *Korrosionsschutzschicht auf Eisen.* (Poln. P. 11 383 vom 29/4. 1927, ausg. 3/3. 1930. A. Prior. 10/5. 1926. — C. 1927. II. 1303 [E. P. 270 679 u. 270 680].) SCHÖNFELD.

[Russ.] J. Fedorow, *Schnellchromierung und ihre praktische Verwertung.* Moskau-Leningrad: Ogis-Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1931. (72 S.) Rbl. 0.50.

Léon Guillet, Trempe, recuit, revenu. *Traité théorique et pratique.* (I: Théorie. II: Pratique. III: Résultats.) III: Résultats. Paris: Dunod 1931. (X, 490 S.) 8°.

Jacques Michel, Métallisation. Décapage et dérochage. Cuivrage. Bronzage . . . Paris: Desforges, Girardot et Cie. 1931. (200 S.) 16°.

[Russ.] S. S. Nekrytyj, *Fabrikation von schmiedbarem Gußeisen.* Moskau-Leningrad: Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1931. (212 S.) Rbl. 1.75.

Werkstoffhandbuch Nichteisenermetalle, hrsg. von d. Dt. Gesellschaft f. Metallkunde im Verein Dt. Ingenieure. Nachtr. 2. Berlin: Beuth-Verl. 1931. 8°. [= Din-Taschenbuch. 4. Nachtr. 2.] M. 3.50; f. VDI- u. DGM-Mitgl. M. 3.15.

IX. Organische Präparate.

D. Sidersky, *Synthetischer Alkohol.* Beschreibung des Verfahrens der COMPAGNIE DE BÉTHUNE zur Herst. von A. nach der Methode von BERTHELOT. Ausgangsprod. ist das Äthylen aus dem bei der Kohledestillation entstehenden Gasmischung, das sich durch Verflüssigung dieser Gase bei seinem Kp. von -105° leicht abscheiden läßt. Die Anlagerung von H_2SO_4 an Äthylen erfolgt leicht, wenn H_2SO_4 unter hohem Druck auf ein Gemisch von H_2SO_4 u. Äthylschwefelsäure als Katalysator einwirkt. Zur Gewinnung des A. genügt es, die Äthylschwefelsäure mit W.-Dampf zu hydratisieren u. zu destillieren. Ausbeute: 6,5—10,8 Liter reiner A. aus einer Tonne Kohlen. Ferner wird die Synthese von Ae. u. von Methanol beschrieben. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 48. 163—66. April 1931.) FIEDLER.

Elko Chemical Co., West Virginia, übert. von: Carl L. Masters, Nitro, V. St. A., *Wiedergewinnung von Sulfid aus Kalischmelzen.* Bei der Kalischmelze von Sulfonsäuren wird das Rk.-Prod. mit SO_2 angesäuert. Das freigemachte Phenol wird abdest. Zur Wiedergewinnung des Sulfids wird die Lsg. filtriert, zur Krystallisation gebracht, die Mutterlauge nach dem Eindampfen mit der filtrierten Lsg. vereinigt u. erneut der Krystallisation unterworfen. Eine Abbildung erläutert die Apparatur. (A. P. 1 788 955 vom 4/6. 1927, ausg. 13/1. 1931.) NOUVEL.

Dow Chemical Co., Midland, Michigan, übert. von: Lawrence F. Martin und Albert R. Lux, Midland, Michigan, V. St. A., *Chlorieren von aliphatischen Kohlen-*

wasserstoffen. KW-stoff u. Cl₂ werden bei gewöhnlichem, erhöhtem oder vermindertem Druck u. erhöhten Temp. in eine Rk.-Kammer geleitet, in der eine Atmosphäre von dem Dampf eines flüchtigen anorgan. Chlorides, das noch in eine höhere Chlorierungsstufe übergeführt werden kann, aufrechterhalten wird. Dadurch wird die Chlorierung der niederen Glieder, wie Methan, wesentlich erleichtert, so daß dieselbe bei solchen Temp. erfolgt, bei denen eine Zers. der KW-stoffe nicht eintritt. Es bildet sich hierbei zunächst das höhere anorgan. Chlorid, das sofort Chlor abspaltet unter Zurückbildg. des niederen Chlorids, wobei das abdissoziierte Chlor auf den KW-stoff substituierend einwirkt. Die Wahl des anorgan. Chlorids hängt von der erforderlichen Rk.-Temp. ab; so wird beispielsweise Jodmonochlorid bei tieferen Rk.-Temp., Antimontrichlorid bei höheren Temp. zweckmäßig angewendet. Z. B. werden 1,875 Mole *Methan* u. 0,610 Mole Cl₂ durch einen auf 265° geheizten u. mit SbCl₃-Dämpfen erfüllten Rk.-Raum unter einem Überdruck von ca. 5–6 cm Hg geleitet. Es werden 0,061 Mole *Methylchlorid*, 0,032 Mole *Methylenchlorid* u. 0,034 Mole *Chloroform* erhalten. Das eingeführte Cl₂ wird zu 99% zur Substitution verbraucht. Bei Verwendung von weniger Chlor tritt die Bldg. von Methylchlorid u. Chloroform mehr hervor. Das SbCl₃ wird durch Kondensation aus den Rk.-Prodd. entfernt u. in das Rk.-Gefäß wieder zurückgeführt. In gleicher Weise kann auch ein Methan enthaltendes Gas, wie *Naturgas*, behandelt werden. Die Arbeitsweise gemäß dem Verf. wird an der Hand einer App.-Zeichnung näher erläutert. (A. P. 1 801 873 vom 31/8. 1928, ausg. 21/4. 1931.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Alwin Mittasch**, Ludwigshafen, **Mathias Pier**, Heidelberg und **Carl Müller**, Mannheim, *Herstellung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen*. (A. P. 1 791 568 vom 15/9. 1923, ausg. 10/2. 1931. D. Prior. 22/2. 1923. — C. 1926. I. 2508 [Schwz. P. 107 200].) R. HERB.

Soc. Chimique de la Grande Paroisse Azote et Produits Chimiques, Paris, *Synthese von organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen*. Als Katalysatoren für die Herst. von aliphat. sauerstoffhaltigen Verb., wie *Carbonsäuren*, *Estern*, *Alkoholen*, *Aldehyden*, *Ketonen*, aus CO u. W. werden Massen zeolithartiger Struktur dargestellt, indem Salze von stark alkal. Charakter zur Einw. auf Metallate oder Salze amphoterer Metalle, gegebenenfalls unter Hinzufügung von neutralen oder hauptsächlich neutralen Salzen, gebracht werden, wobei eine Wasserstoffionkonz. von $p_H = 8-6,8$, vornehmlich ca. 7 am Ende der Fällung bei 20° oder ein entsprechender p_H -Wert bei einer anderen Temp. einzuhalten ist. Der Katalysator enthält mindestens ein Element der Reihe: K, Na, Li, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Ag, Cu, Zn, Cd, Pb, Sb, Bi, Ca, Sr, Ba, u. mindestens ein Element der Reihe: Be, Mg, Al, Ce, Elemente der seltenen Erden, B, Si, Ti, Zr, Th, U, W. Nach dem Filtrieren u. Waschen werden die Katalysatormassen getrocknet, z. B. bei 100°, u. gegebenenfalls dann allmählich höher erhitzt u. beginnend bei 200° u. gewöhnlichem Druck mit einem 5–10% CO enthaltenden Gas, das mit einem indifferenten Gas weiterhin verd. sein kann, reduziert, wenn die M. eine reduzierbare Metallverb. enthält. Alsdann kann die Behandlung ohne Nachteil bei höheren Temp., wie 300–500°, u. unter Drucken von 600–800 at fortgesetzt werden. Beispielsweise werden 1,2 kg Borax u. 9 kg Na-Aluminat in 800 l W. gel.; die Lsg. wird mit Eis auf 0° abgekühlt u. mit einer auf gleiche Temp. abgekühlten Lsg. von 0,555 kg Li-Carbonat (gefällt), 0,21 kg trockenem K₂CO₃, 2,35 kg kristallin. Th-Formiat in 2 l einer Al-Acetatlg. von 8° Bé, die mit einer genügenden Menge Ameisensäure versetzt ist, um die Carbonate zu zers., versetzt. Mit Hilfe von ein wenig Ameisensäure wird der Wert $p_H = 7,5$ eingestellt; der Nd. wird zentrifugiert, gewaschen u. bei 100° getrocknet. Eine angeschlossene Red. ist nicht notwendig. Über den so gewonnenen, zerkleinerten Katalysator wird bei 270–280° unter 900 at mit W.-Dampf gesätt. CO mit einer Raumgeschwindigkeit von 2000–5000 pro Stde. geleitet. Mit einem Umsetzungsgrade von 10% wird eine 20%_{ig}. Lsg. von *Essigsäure* u. deren Homologen erhalten. (E. P. 343 807 vom 10/4. 1930, ausg. 19/3. 1931. F. Prior. 7/2. 1930.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Krauch**, **Karl Hochschwinder** und **Walther Schunk**), *Darstellung eines Gemisches von Methylalkohol mit anderen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen*. (Russ. P. 15 257 vom 30/8. 1926, ausg. 31/5. 1930. D. Prior. 22/5. 1923. u. 19/1. 1924. — C. 1926. I. 2149 [F. P. 581816].) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von wasserlöslichen Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und aliphatischen Aldehyden oder Ketonen*. 400 Teile 30%_{ig}. CH₂O, 100 Teile *Acetaldehyd* u. 5 Teile Ba(OH)₂ werden 5 Stdn. auf 40–50° erwärmt. Man fällt mit CO₂, filtriert, dest. im Vakuum bei 60–65° u. erhält

einen farblosen Sirup, der in W. l., in organ. Lösungsmm. unl. ist u. als *Ersatz für Glycerin* dient. — Statt Acetaldehyd können *Propionaldehyd, Butyraldehyd, Aldol, Glyoxal* oder *Aceton*, statt Ba(OH)_2 können Ca(OH)_2 , NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_3PO_4 , Na-Oxalat , Na-Acetat , ZnO oder MgO verwendet werden. (E. P. 349 556 vom 28/2. 1930, Auszug veröff. 25/6. 1931. D. Prior. 2/3. 1929.) NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Aldehyden und höheren Alkoholen*, dad. gek., daß man Alkohole mit Katalysatoren, die Cu enthalten, das aus gefällten oder anderen unterhalb Glühhitze erzeugten Cu-Verbb. durch Red., zweckmäßig bei niedriger Temp., gewonnen wurde, in Ggw. wasser-abspaltender Mittel behandelt. — Als wasserabspaltend wirkende Mittel sind für das Verf. beispielsweise Bimsstein, Bauxit, unglasiertes Porzellan, bas. Al-Phosphat geeignet; sie können den Cu-Katalysatoren beigemischt oder vorteilhaft als Träger derselben benutzt werden. Z. B. werden A.-Dämpfe bei 250—320° über einen Katalysator geleitet, der durch Auftragen von 100 Gewichtsteilen bas. Cu-Carbonat u. 50 Gewichtsteilen gemahlenem Bauxit mittels 60 Gewichtsteilen Wasserglas auf 1000 Volumteile Bimsstein oder Bauxit u. Red. mittels H_2 bei 200° erhalten wurde. Durch Abkühlen des Rk.-Gemisches wird ein Kondensat gewonnen, das neben W. ca. 40% *Acetaldehyd*, 40% A. u. 20% *Butylalkohol* enthält. Aus Butylalkohol wird nach dem Verf. *Butyraldehyd* u. β -*Äthylhexanol* erzeugt. (D. R. P. 527 078 Kl. 12o vom 2/12. 1924, ausg. 16/6. 1931.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Otto Ernst und Heinrich Lange**, Frankfurt a. M.-Höchst, *Darstellung von Chloracetaldehyd*. (A. P. 1 806 285 vom 9/10. 1928, ausg. 19/5. 1931. D. Prior. 22/10. 1927. — C. 1930. I. 129 [E. P. 299319].) R. HERBST.

Soc. Chimique de la Grande Paroisse Azote et Produits Chimiques, Paris, *Herstellung sauerstoffhaltiger niederer Glieder der aliphatischen Reihe* durch Überleiten von CO u. H_2O in fl. oder Dampfform unter Verwendung eines Katalysators, der aus mindestens einem Element oder einer Verb. der folgenden 3 Gruppen besteht: 1. der seltenen Erden außer Ce oder einem Gemisch von Ce mit anderen seltenen Erden, 2. von Alkali oder Erdalkali, 3. Cu, Mn, Zn, Cd, Pb, V, Cr, Mo, W, Sb, Bi, B, Al, Si, Ti, Zr, Th. Die Herst. erfolgt nach E. P. 296049; C. 1930. I. 4241. 11 kg rohes $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ mit ungefähr 60% Ce u. 30% Didym einer geringen Menge La u. anderen Cer-Erden werden mit 1,25 kg ZnCO_3 u. 10,5 kg kryst. Ba(OH)_2 in Essigsäure gel., 4 l reiner Al-Acetat (6° Bé) zugesetzt u. das Gemisch in der Kälte mit der berechneten Menge NaOH gefällt. Der Nd. wird sorgfältig mit gesätt. Ba(OH)_2 -Lsg. gewaschen u. bei 100° getrocknet. Man zerkleinert ihn, bringt in eine Rk.-Röhre u. leitet ein Gemisch aus 2 Volumteilen CO u. 1 Volumteil Dampf bei 350° darüber. Man erhält ein Gemisch der niederen Glieder der Fettsäuren u. Ester. (E. P. 349 193 vom 18/3. 1930, ausg. 18/6. 1931. F. Prior. 28/1. 1930.) PANKOW.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., übert. von: **Adolf Gorhan**, Liesing bei Wien, *Konzentrieren flüchtiger Fettsäuren*. (A. P. 1 808 600 vom 26/5. 1928, ausg. 2/6. 1931. D. Prior. 16/6. 1927. — C. 1929. I. 2579 [F. P. 651 944].) M. F. MÜLLER.

Celanese Corp. of America, Delaware, übert. von: **Joseph Billing**, Spondon, England, *Gewinnung von konzentrierten aliphatischen Säuren aus verdünnten wäßrigen Lösungen*. (A. P. 1 805 127 vom 1/7. 1929, ausg. 12/5. 1931. E. Prior. 11/7. 1928. — C. 1930. I. 892 [E. P. 320 606].) M. F. MÜLLER.

Dr. Alexander Wacker Ges. für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Estern. Aldehyde* werden in Ggw. von Al-Alkoholaten, die außer Al-Halogeniden auch noch andere Metalle, wie Cu, Zn, Fe, Ni, Mn, Cd, Pb, Ti, Si, enthalten, in *Ester* übergeführt. Die Darst. dieser katalyt. wirkenden aluminium-halogenidhaltigen Al-Alkoholate kann dadurch erfolgen, daß man auf die genannten Metalle enthaltende Al-Legierungen, gegebenenfalls nach Zufügung von weiterem Al, u. Al-Halogenid wasserfreien Alkohol, gel. in einem Ester, in bekannter Weise einwirken läßt oder daß man zu dem fertigen aluminiumhalogenidhaltigen Al-Alkoholat die genannten Metalle in feinverteiltem Zustande hinzufügt. Durch die Benutzung solcher Katalysatoren wird infolge der Zurückdrängung von Nebenrk. eine höhere Ausbeute als bei Verwendung von nur aluminiumhalogenidhaltigem Al-Alkoholat erzielt. Z. B. werden 4,5 Teile einer 2% Cu u. 2% Zn enthaltenden Al-Legierung u. 1,8 Teile AlCl_3 mit einer Lsg. von 21 Teilen absol. A. in 100 Teilen Essigäther behandelt. Zu der so erhaltenen Mischung werden unter Köhlen 820 Teile Acetaldehyd gegeben.

Der in hoher Ausbeute gebildete *Essigäther* wird abdest. Es bleiben nur 28 Teile eines harzartigen Nebenprod., die 3,4% des umgewandelten Acetaldehyds entsprechen, zurück. (F. P. 705 843 vom 17/11. 1930, ausg. 12/6. 1931. D. Prior. 10/6. 1930.) R. HERBST.

Standard Oil Development Co., übert. von: **Hyym E. Buc**, Roselle, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Isopropylacetat*. (A. P. 1 808 155 vom 24/11. 1926, ausg. 2/6. 1931. — C. 1929. I. 1505 [E. P. 300418].) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von komplexen Aluminiumverbindungen*. Alkalialuminat wird allein oder zusammen mit Alkali-, Erdalkali- oder Magnesiumcarbonaten oder -oxyden zur Einw. auf wss. Lsgg. *aliphat. Dicarbonsäuren* oder *Oxycarbonensäuren* mit weniger als 6 C-Atomen im Molekül gebracht. Bei Anwendung von Mischungen von Alkalialuminaten u. Carbonaten oder Oxyden der Erdalkalimetalle oder des Mg werden Erdalkalimetall oder Mg enthaltende Komplexverb. erhalten; jedoch kann CaO oder CaCO₃ gegenüber Oxalsäure nicht verwendet werden, da diese Komponenten nicht in der gewünschten Weise reagieren. Z. B. werden 1 kg Na-Aluminat (enthaltend 21,1% Al u. 18% Na) u. 156 g MgO zu einer sd. Lsg. von 2,45 kg krystallisierter Oxalsäure in 4 l W. gegeben. Nach eingetretener Lsg. wird filtriert, auf 2 l konz. u. danach die Krystallisation bewirkt. Es werden so 1,6 kg wasserl. *Na-Mg-Al-Oxalat* (enthaltend 4,19% Mg, 6,64% Al u. 8,04% Na) abgeschieden, das nach dem Trocknen bei 100° noch 13 Moll. Krystallwasser aufweist u. der Formel $Na_4Mg_2Al_3(OH)(C_2O_4)_8 \cdot 13 H_2O$ entspricht. Weiterhin wird die Darst. folgender Verb. beschrieben: $Na_6Al_2(C_2O_4)_6 \cdot x H_2O$ aus Na-Aluminat, Na₂CO₃ u. Oxalsäure; $K_6Al_2(C_2O_4)_6 \cdot 4 H_2O$ aus K-Aluminat, K₂CO₃ u. Oxalsäure; $(C_4H_7O_6)_3 \cdot Na_3K_3Al_2 \cdot 9 H_2O$ aus Na-Aluminat, Na₂CO₃, K₂CO₃ u. Weinsäure; $(C_3H_4O_3)_2 Na_2Al \cdot (C_3H_5O_3) \cdot 2 H_2O$ aus Na-Aluminat u. Milchsäure; $(C_4H_3O_6)_1(C_4H_2O_6)_1 Na_2CaAl_3(OH)_2 \cdot 7 H_2O$ aus Na-Aluminat, Na₂CO₃, CaO u. Weinsäure. Die Salze können als *Hilfsprod. in der Textilbearbeitung* u. zur Herst. von *pharmaceut. Prodd.* dienen. (E. P. 347 419 vom 24/3. 1930, ausg. 21/5. 1931.) R. HERBST.

H. D. Hardie & Co. Ltd., Glasgow und **Alexander Crawford Stirrat**, London, England, *Darstellung von glutaminsaurem Natrium*. Kleber wird mit konz. HCl durch 6-std. Kochen am Rückfluß hydrolysiert. Die M. wird h. filtriert u. dann im Vakuum bei 45° eingedampft. Hierauf versetzt man mit konz. HCl, trennt die nach längerem Stehen abgeschiedenen Krystalle ab u. wäscht sie mit konz. HCl. Die Krystalle werden in h. wss. Lsg. mit Kohle entfärbt, worauf man die Lsg. mit NaOH bis zur Neutralisation der HCl versetzt, die ausgeschiedene *Glutaminsäure* abtrennt, wäscht u. in h. Luftstrom trocknet. Durch Neutralisation der letzteren mit NaOH, KOH, MgCO₃ oder Ca(OH)₂ erhält man die entsprechenden Salze. (E. P. 347 258 vom 23/1. 1930, ausg. 21/5. 1931.) ALTPETER.

Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H., Dortmund-Eving (Erfinder: **Wilhelm Gluud**, Dortmund-Eving, und **Cläre Dieckmann**, Bottrop.), *Herstellung von Blausäure* aus Rhodanwasserstoff, 1. dad. gek., daß HCNS elektr. Glimmentladungen beliebiger Frequenz ausgesetzt wird. 2. Abänderung bei Anwendung von Wechselstrom niedriger Frequenz, dad. gek., daß dem HCNS H₂ zugesetzt wird, der die S-Abspaltung begünstigt. (D. R. P. 526 716 Kl. 12k vom 7/2. 1930, ausg. 10/6. 1931.) DREWS.

Zahn & Co. G. m. b. H., Berlin, *Destillation und Rektifikation von Schwefelkohlenstoff* in einem Arbeitsgang unter Anwendung von Trichterheizflächen u. Gewinnung des S in elementarer Form, dad. gek., daß der Roh-S₂C ohne Vordest. in mehrfacher Aufeinanderfolge von einem Verteilungsteller auf Trichterheizflächen gebracht u. völlig abdest. wird. (D. R. P. 525 540 Kl. 12i vom 29/9. 1929, ausg. 26/5. 1931.) DREWS.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **Ludwig J. Christmann**, Jersey City, und **David W. Jayne jr.**, Elizabeth, N. J., *Herstellung von sekundären Butylxanthaten* aus CS₂ u. sek. Butylalkohol in Ggw. von NaOH in wss. Lsg. Der sek. Butylalkohol wird als Nebenprod. beim Cracken von Erdölen gewonnen. Das Xanthat hat die Formel C₂H₅(CH₃)·CHO·CS·SMe. (A. P. 1 810 552 vom 14/4. 1930, ausg. 16/6. 1931.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Martin Luther** und **Wolfgang Haag**, Mannheim), *Verfahren zur Herstellung von krystallisierten Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Harnstoffen* durch Kondensation in Ggw. saurer Mittel, dad. gek., daß man 1 Mol Formaldehyd auf mindestens 2 Mol Harnstoff bzw. Harnstoffderiv. in Ggw. von W. oder organ. Lösungsmm. einwirken läßt. — In ein sd. Gemisch von 130 g *Harnstoff* u. 2 l Essigester wird eine Lsg. von 30 g *Tri-*

oxymethylen u. 5 ccm konz. HCl in 20 ccm Essigester u. 50 ccm Eisessig im Laufe von 2 Stdn. tropfenweise eingerührt. Nach weiterem 2-stdg. Rühren wird das Rk.-Prod. abfiltriert u. aus schwach NH₃-haltigem 60%_{ig}. A. umkrystallisiert. Das erhaltene *Ureid* krystallisiert in seidenglänzenden Nadeln (F. 203°). Ausbeute 102 g *Methylen-äureid*. (D. R. P. 528 582 Kl. 12o vom 8/10. 1929, ausg. 9/7. 1931.) M. F. MÜLLER.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin (Erfinder: **Hans Jordan**, Berlin-Steglitz), *Verfahren zur Spaltung von Kondensationsprodukten aus m- und p-Kresol mit Aceton*. (D. R. P. 519 728 Kl. 12o vom 27/10. 1926, ausg. 13/3. 1931. — C. 1929. I. 2823 [E. P. 279 857].) NOUVEL.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin (Erfinder: **Hans Jordan**, Berlin-Steglitz), *Verfahren zur Trennung der durch Kondensation von Rohkresol mit Aceton nach dem Verfahren des Patents 486 768 gewinnbaren Kondensationsprodukte*. (D. R. P. 518 927 Kl. 12o vom 27/10. 1926, ausg. 9/3. 1931. — C. 1929. I. 2822 [A. P. 1 696 769].) NOU.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Streitwolf**, Frankfurt a. M., **Alfred Fehrlé**, Bad Soden und **Hubert Oesterlin**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Herstellung von organischen Arsenverbindungen*, dad. gek., daß man in weiterer Ausbildung des Hauptpat. die Ester von Oxyacylaminobenzolarsinsäuren vom Typ AsO₃H₂·ArNH·CO·(CH₂)_n·O·CO·R durch Erwärmen mit verd. Alkalien partiell verseift. — Z. B. erhält man durch Verseifung des *Essigsäureesters der 4-Glykolylaminobenzol-1-arsinsäure* bei gewöhnlicher Temp. die *4-Glykolylaminobenzol-1-arsinsäure*, aus dem *Crotonsäureester der 2-Methyl-4-glykolylaminobenzol-1-arsinsäure* die freie Säure. — Ebenso läßt sich *3-Glykolylaminobenzol-1-arsinsäure* aus dem entsprechenden *Crotonsäureester* darstellen. (D. R. P. 528 584 Kl. 12 q vom 14/9. 1929, ausg. 1/7. 1931. Zus. zu D. R. P. 513 210; G. 1931. I. 1518.) ALTPETER.

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Darstellung von Ephedrinderivaten*, dad. gek., daß man in Weiterbildung des Hauptpat. hier die Kondensation von *Ephedrin* (I) u. *1-Phenyl-1-oxo-2-brompropan* (II) durch Alkali bewirkt. — Während bei dem Verf. des Hauptpat. die aus dem II bei der Rk. freiwerdende HBr durch einen Überschuß an I gebunden wird, läßt sich dies auch durch KOH, NaOH, Na₂CO₃ bewirken u. so an I sparen. (D. R. P. 528 270 Kl. 12 q vom 22/2. 1930, ausg. 27/6. 1931. Zus. zu D. R. P. 525 093; G. 1931. II. 875.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von substituierten Phenol-o-carbonsäuren*. Alkalimetallsalze von Substitutionsprodd. des Phenols der allgemeinen Zus. C₆H₃(X)¹·(X)⁴·(OH)², worin X entweder 2 Halogenatome oder 1 Halogenatom u. 1 CH₃-Gruppe bedeutet, werden mit CO₂ unter erhöhtem Druck erhitzt. — Z. B. wird das in üblicher Weise gewonnene trockene *K-Salz* des *1,4-Dichlor-2-oxybenzols* mit CO₂ im Rührwerkautoklaven behandelt, bis ein Druck von 40 at erreicht ist. Das Ganze wird nach 8 Stdn. auf 140—150° erhitzt, nach dem Abkühlen in h. W. gel., die Lsg. filtriert u. aus dem Filtrat mit HCl die *1,4-Dichlor-2-oxybenzol-3-carbonsäure*, aus W. Krystalle, F. 187°, die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl₃ Violettfärbung, gefällt. — Durch 10-std. Erhitzen des *K-Salzes* des *4-Methyl-1-chlor-2-oxybenzols* mit CO₂ unter Druck auf 120—130° erhält man die *4-Methyl-1-chlor-2-oxybenzol-3-carbonsäure*, aus verd. A. Krystalle, F. 174°, in alkoh. Lsg. mit verd. FeCl₃-Lsg. starke Violettfärbung gebend. Dem Verf. liegt der seltene Fall von glatter Bldg. einheitlicher 1,2,3,4-Tetra-substitutionsprodd. des Bzl. zugrunde: (Hierzu vgl. auch F. P. 696 043; C. 1931. II. 768.) (E. P. 346 938 vom 12/3. 1930, ausg. 14/5. 1931.) SCHOTTLÄNDER.

„**Cristallo**“ **A.-G.**, Thuisis, Schweiz, *Darstellung des neutralen Calciumsalzes der Inosithexaphosphorsäure*. (Oe. P. 122 654 vom 30/11. 1928, ausg. 11/5. 1931. — C. 1929. II. 1348 [A. P. 1 715 031].) ALTPETER.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: **Walter Schoeller** und **Erich Borgwardt**, Berlin), *Verfahren zur Darstellung von monobromiertem Menthan* durch Behandeln von *Menthan* mit Brom in Ggw. von Jod, dad. gek., daß man Brom auf *Menthan* in molekularen Mengen einwirken läßt. (D. R. P. 526 718 Kl. 12o vom 1/1. 1929, ausg. 10/6. 1931.) M. F. MÜLLER.

G. Austerweil, Boulogne sur-Seine, *Herstellung von Terpinalkoholen*, dad. gek., daß man als Ausgangsprod. β -Pinen verwendet. — 2. daß man zur Reaktionsmasse in Terpenen I. Katalysatoren, wie Borsäure, Essigsäure, Anhydride u. dgl. zusetzt. (Ung. P. 88 548 vom 13/9. 1924, ausg. 15/10. 1930. D. Prior. 19/9. 1923.) G. KÖNIG.

Federal Phosphorus Co., V. St. A., *Chlorieren von Diarylen*. In geschmolzenes *Diphenyl* oder andere *Diaryle* wird unter Verwendung von Eisen als Überträger Chlor eingeleitet, wobei der Überträger so gelagert ist, daß Chlor u. zu chlorierende Substanz

durch Schichten desselben strömen. Zu diesem Zwecke wird der Überträger in einem in das Chlorierungsgefäß gesetzten Zylinder auf bzw. zwischen einem Verteilungsmaterial angeordnet. In diesem Zylinder wird durch die untere Öffnung mittels einer Verteilungsvorrichtung das Chlor eingeleitet, während die zu behandelnde Fl. von unten nach oben durch den Zylinder innerhalb des Chlorierungsgefäßes zirkuliert, in dem um den Zylinder eine zur Heizung bzw. Kühlung zu benutzende Schlange gelegt ist. Die Apparatur wird durch Zeichnung veranschaulicht. Durch Erhöhung der Rk.-Temp. u. der Menge des Chlors werden höher chlorierte Prodd. erzeugt. Es können so *Monochlor-, Dichlordiphenyl* usw. u. höher chlorierte Diphenyle mit 7—8 Atomen Chlor im Molekül hergestellt werden. Der Grad der Chlorierung kann in üblicher Weise durch Beobachtung des spezif. Gew. bzw. des E. der Rk.-Mischung verfolgt werden. (F. P. 703 216 vom 16/9. 1930, ausg. 27/4. 1931. A. Prior. 28/9. 1929.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Luce**, Hofheim, Taunus, und **Ernst Runne**, Höchst a. M.), *Herstellung von 1-Oxynaphthalin-3-carbonsäure und ihren Derivaten und Substitutionsprodukten*, 1. dad. gek., daß man auf Diazoverbb. von 1-Halogen-2-aminonaphthalin-3-carbonsäuren oder ihren Derivv. u. Substitutionsprodd. alkal. wirkende Alkali- oder Erdalkalisalze einwirken läßt u. die erhaltenen Naphthalin-2,1-diazoyd-3-carbonsäuren mit Reduktionsmitteln behandelt. — 2. dad. gek., daß man 1-Halogen-2-aminonaphthalin-3-carbonsäuren oder ihre Derivv. u. Substitutionsprodd. in Ggw. von schwachen Säuren diazotiert u. die erhaltenen Naphthalin-2,1-diazoyd-3-carbonsäuren mit Reduktionsmitteln behandelt. — 3. dad. gek., daß man Naphthalin-2,1-diazoyd-3-carbonsäure oder ihre Derivv. u. Substitutionsprodd. mit Reduktionsmitteln behandelt. — Das Verf. ermöglicht die Darst. der bisher schwer zugänglichen 1-Oxynaphthalin-3-carbonsäure, ihrer Derivv. u. Substitutionsprodd. in glatter Rk. u. guter Ausbeute. Z. B. wird *1-Chlor-2-aminonaphthalin-3-carbonsäure* in W. u. NaOH gel., mit einer Lsg. von NaNO₂ vermischt u. bei ca. 25° in verd. CH₃CO₂H einlaufen gelassen. Nach ca. 5—10 Min. wird die gebildete Diazolsg. filtriert u. einige Zeit stehen gelassen, wobei sich Krystalle der *Naphthalin-2,1-diazoyd-3-carbonsäure*, aus verd. A. oder verd. CH₃CO₂H braungelbe, von ca. 170° dunkel werdende u. anscheinend keinen scharfen F. besitzende Nadeln, der Zus. C₁₀H₅:(N₂O)·(CO₂H), abscheiden, die abgesaugt u. gewaschen werden. Die Krystalle trägt man in überschüssige konz. Na₂S-Lsg. ein u. erwärmt langsam. Es erfolgt bei ca. 60—70° sehr lebhaft werdende N₂-Entw. Nach kurzem Aufkochen wird mit HCl gefällt, durch Lsg. in NaHCO₃ u. Wiederausfällen mit Säuren gereinigt u. aus verd. A., aus CH₃CO₂H oder W. umkrystallisiert. Die *1-Oxynaphthalin-3-carbonsäure*, gelbliche Tafeln, schm. bei 224—225°, die *Acetylverb.* bei 213—214°, das *Anilid* bei 188—189°. — In ähnlicher Weise läßt sich die *1-Brom-2-aminonaphthalin-3-carbonsäure* in die *1-Oxynaphthalin-3-carbonsäure* überführen. Man kann auch von den *Estern* oder *Amiden* der Halogenaminonaphthalincarbonsäuren ausgehen. — Die *Brom-1-chlor-2-aminonaphthalin-3-carbonsäure*, F. 271—272°, hergestellt aus *Brom-1-chlor-2,3-naphthoisatin*, F. 313°, durch Oxydation mit H₂O₂ in alkal. Lsg., gibt analog eine *Brom-1-oxynaphthalin-3-carbonsäure*, aus verd. CH₃CO₂H Krystalle, F. 276—277°. (D. R. P. 523 358 Kl. 12q vom 9/12. 1928, ausg. 1/5. 1931.) SCHOTTLÄNDER.

British Dyestuffs Corp., Ltd., **Joseph Baron Payman** und **Harry Wignall**, Blackley b. Manchester, *Herstellung von Aminosulfonsäurearylamiden der 2,3-Oxynaphthoensäure*. (D. R. P. 523 692 Kl. 12o vom 16/9. 1927, ausg. 2/5. 1931. E. Prior. 20/9. 1926. — C. 1928. I. 1914 [E. P. 281 795].) SCHOTTLÄNDER.

Hans Fischer, München, *Darstellung von Porphyrinen*, dad. gek., daß man 5,5'-halogenalkylierte Dipyrromethene, die in der 3,4,3',4'-Stellung durch Alkyl oder carboxylierte Alkylgruppen substituiert sind, mit 5,5'-halogenierten Dipyrromethenen, die in der 3,4,3',4'-Stellung durch Alkyl oder carboxylierte Alkylgruppen substituiert sind, erhitzt oder auf die Mischung der Komponenten Säuren einwirken läßt. — Die so erhältlichen Prodd. sind ident. mit den in D. R. P. 509939; C. 1931. II. 634 beschriebenen. — Als Ausgangsstoffe dienen (*5-Brommethyl-4-methyl-3-äthylpyrrol*)-(5-brommethyl-4-äthyl-3-methylpyrrol)-methenhydrobromid (dargestellt durch Lösen von (5,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol)-(5,3-dimethyl-4-äthylpyrrolenyl)-methen in Eg., Zusatz von Br₂ u. Kochen am Rückfluß, F. 230°, rote Nadeln; I) u. *Bis-(5-brom-4-methyl-3-propionsäure-2-pyrrol)-methenhydrobromid* (II; Darst. vgl. C. 1927. II. 2606). Man erhitzt 1 g I u. 1,1 g II mit 5 g *Bernsteinsäure* 2 Stdn. auf 175—180°, gießt in h. Eg., dann in konz. HCl, verd. auf 10% HCl-Geh. u. fällt nach Filtrieren mit Na-Acetat das *Mesoporphyrin* (III). Der hieraus mit CH₃OH u. HCl erhältliche *Dimethylester*

schm. bei 216°. — Aus I u. II läßt sich III auch durch Erhitzen mit HCOOH unter Druck auf 170—180° oder durch Verschmelzen erhalten. — Aus II u. (5-Brommethyl-4-methyl-3-äthylpyrryl)-(5-brommethyl-4-äthyl-3-methylpyrrolonyl)-methenhydrobromid (IV) mit Eg.-HBr (gesätt.) bei 150—180° erhält man ein *Mesoporphyrin*, dessen *Dimethylester* bei 213° schm. — Hierzu vgl. auch FISCHER, C. 1929. I. 85; II. 3146. (D. R. P. 528 268 Kl. 12p vom 14/3. 1928, ausg. 27/6. 1931.) ALT PETER.

Ettore Molinari, Trattato di chimica generale ed applicata all' industria. Vol. II. Chimica organica; parte II. 4. ed., riv. ed ampl. Milano: U. Hoepli 1930. (XVI S., S. 661—1567). 8°. L. 80.—

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Kurt Brass, *Chemisch-technische Untersuchungen von Fragen der Färberei und Druckerei*. 6. Mitt. (5. vgl. C. 1931. II. 315.) Nicht der chem. Veredlung fallen Fehler zur Last, die auf Mängeln im Rohmaterial, toter Baumwolle, schlecht mercerisierter Ware oder fehlerhaften Mischungen beruhen. Weitere Beispiele betreffen mangelhafte Echtheit durch unsachgemäßes Färben u. Säureschäden. (Monatsschr. Textil-Ind. 46. 175—77. 213—14. Juni 1931. Prag.) SÜVERN.

J. Morel, *Die Färb- und Avivageverfahren für Seide*. Eine Übersicht der Färbverf. mit den üblichen Farbstoffen, sowie der Avivagemittel. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 6. 259—63. 637—39. 809—13. 971—75. Juni 1931.) H. SCHMIDT.

Hans Kramer, *Der Fortschritt auf dem Gebiete des Naphthol AS*. Vf. gibt eine Übersicht über die Gebiete der *Naphthole*, der zugehörigen *Echtbasen* u. der stabilen, diazotierten Basen. In der Gruppe der *Rapidechtfarben* nennt er als neu: *Rapidechtrot IHR* u. *FGH*, sowie *Rapidechtscharlach RH*. In der Klasse der *Rapidogenfarbstoffe*: *Rapidogengrün B*, *Rapidogenbraun B* u. *RR* u. *Rapidogenolivbraun G*. Die *Rapidogenfarben* eignen sich für den Echtdruck ohne Naphtholierung u. Dämpfung; sie erfordern zur Entw. nur ein kochendes Bad von Essig- oder Ameisensäure. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 9. 739—45. Juli 1931.) FRIEDEMANN.

—, *Die indigoiden Farbstoffe*. Ausführliche Übersicht über Konstitution u. Eigg. der indigoiden Farbstoffe. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 9. 371—77. 603—09. Juni 1931.) FRIEDEMANN.

E. Berdel, *Das Eisenoxyd als Farbkörper in Massen, Glasuren und Farben*. Beschreibung der Wrkg. von Fe₂O₃ in Massen, Glasuren u. Engoben. Brennverh. u. Farbtönung. Anwendung in Unter- u. Aufglasurfarnen. (Keram. Rdsch. 39. 403—04. 423—24. 9/7. 1931. Bunzlau.) SALMANG.

H. Salvaterra und D. Zeppelzauer, *Über den Trocknungsvorgang in Farben aus Eisenoxydrot und Leinölfirnis*. Vf. untersuchten die Beeinflussung des Trocknungsvorganges von Leinöl bzw. Leinölfirnis durch synthet. Eisenoxydrot (B-20 I. G. FARBENIND.), u. gelangten hierbei zu folgenden Resultaten: 1. Die nach der Methode von RHODES u. VAN WIRTH (C. 1924. I. 1119) ermittelte Sauerstoffaufnahme von Kobalt- u. Bleifirnis in reinem Sauerstoff von 30° wird durch das Eisenrot B-20 in den ersten 15 bis 20 Tagen etwas vermindert, u. nach dieser Zeit etwas vermehrt, wenn auch nur um geringe Beträge. Die Zeitdauer der Filmbldg. in Sauerstoff u. auch an der Luft ist bei Farben mit Eisenrot B-20 gleich der bei reinem Firnis. 2. Bldg. von Eisenfarben durch die sauren Abbauprod. des Films tritt nur in geringem Maße auf. 3. Das synthet. Eisenrot lenkt den Trockenprozeß von Firnis in die Richtung einer verstärkten Säurebldg., wie durch zahlreiche Säurezahlbest. festgestellt werden konnte. Die vermehrte Säurebldg. war schon vom Anfang des Trocknens an zu beobachten. 4. Mittels einer „Klebrigkeitswaage“ (siehe Originalarbeit) wurde festgestellt, daß die Klebrigkeit der an der Luft getrockneten Farbanstriche mit Eisenrot B-20 auch nach langer Zeit nicht verschwindet. Die Ursache des Klebens liegt in dem hohen Säuregeh. dieser Filme. 5. Zusatz von 10% Bleimennige zum synthet. Eisenrot B-20 erhöht die Filmfestigkeit u. vermindert die Klebrigkeit u. die Säurebldg. (Farben-Ztg. 36. 1771—73. 1812—14. 1851—53. 18/7. 1931. Wien, Techn. Hochsch.) SCHEIFELE.

C.P. van Hoek, *Das Abkneiden von Anstrichen*. Antwort an Prof. Dr. Hans Wagner. Vf. versucht die Theorie von H. WAGNER (C. 1931. II. 1059), wonach die Ausflockung der Pigmente als die Hauptursache des Abkneidens angesehen werden soll, zu widerlegen. Im übrigen ist Vf. der Ansicht, daß das Abkneiden eine ernstliche Herabsetzung des Schutzwertes eines Anstriches bedeutet u. ein Vorzeichen der gänzlichen Zerstörung ist. (Farben-Ztg. 36. 737—38. 17/1. 1931.) SCHEIFELE.

—, *Vorbereitung von Metallen für den Anstrich.* Zink reinigt man vor dem Anstrich mit einer Lsg. von 30 Teilen Na-Phosphat u. 4 Teilen NaOH in 200 Teilen W.; oder mit einer Mischung von 200 Teilen käuflichem HCl u. 20 Teilen NH₄-NO₃ in 1000 Teilen W. Cu wird mit Naphtha gereinigt u. mit leicht trocknenden Farben gestrichen; man kann auch einen Grund von Schwerspat mit Al-Pulver geben. Zinn reinigt man mit Terpentin oder Bzl., man streicht mit Eisenoxydfarben oder mit Eisenoxyd, Mennige, Zinkoxyd u. Zinkchromat. Für Duraluminium ist wegen seiner starken Wärmeausdehnung ein elast. Anstrich aus rotem Bleioxyd, Zinkchromat, gekochtem Leinöl, Terpentin u. Japantrockner nötig. (Brit. ind. Finishing 2. 99. Juni 1931.) FRIED.

Henry Dreyfus, England, *Herstellung wasserlöslicher Sulfonierungsprodukte* durch Einw. von aromat. oder hydroaromat. Verbb. auf einen höhermolekularen Alkohol u. gegebenenfalls durch Sulfonierung, soweit die Prodd. nicht Sulfonsäuregruppen enthalten. — 128 Teile *Naphthalin* u. 242 Teile *Cetylalkohol* werden bei 70° langsam mit 200 Teilen Cl-SO₃H versetzt. Dann wird bei 100° so lange weitergerührt, bis die HCl-Entw. aufgehört hat. Nach dem Verdünnen mit wenig W. wird die Lsg. mit NaOH neutralisiert u. zur Trockne gebracht. (F. P. 706 131 vom 21/11. 1930, ausg. 19/6. 1931. E. Prior. 10/12. 1929.) M. F. MÜLLER.

Henry Dreyfus, England, *Verfahren zum Färben von Textilien und anderen Stoffen, die aus Celluloseestern oder -äthern bestehen.* (F. P. 697 523 vom 16/6. 1930, ausg. 19/1. 1931. — C. 1931. II. 128 [E. P. 341 408].) SCHMEDES.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Rainald Brightman**, Blackley, Manchester, *Verfahren zum Färben von Kunstseide aus regenerierter Cellulose.* Man verwendet Farbstoffe, die durch Kuppeln eines tetrazotierten *Aminobenzoylphenylen-diamins* mit einer 2,8-, 1,8- oder 1,5-Aminonaphtholsulfonsäure oder -disulfonsäure oder den N-substituierten oder Azo-Derivv. dieser Säuren oder mit einer aryl- oder aroyl-substituierten 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, die keine externe Aminogruppe enthält, einerseits u. mit einer beliebigen Kupplungskomponente, mit Ausnahme der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure andererseits erhalten werden. (E. P. 338 111 vom 3/7. 1929, ausg. 11/12. 1930.) SCHMEDES.

British Dyestuffs Corp. Ltd., Blackley b. Manchester, England, *Färben von Kunstseide aus regenerierter Cellulose.* (D. R. P. 528 261 Kl. 8m vom 2/6. 1928, ausg. 26/6. 1931; E. Prior. 7/6. 1927. — C. 1929. I. 303 [E. P. 296 485].) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Färben von Kunstseide aus regenerierter Cellulose.* (D. R. P. 525 301 Kl. 8m vom 18/11. 1928, ausg. 22/5. 1931. Schwz. Prior. 19/11. 1927. — C. 1929. I. 1618 [E. P. 200916].) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zum Färben von Seide.* Man färbt beschwerte oder nicht beschwerte Seide in neutralem oder fetten Seifenbade mit den ein oder mehrere Metalle in komplexer Bindung enthaltenden Azofarbstoffen, die durch Kuppeln von diazotierten *o-Aminophenolen* oder *o-Aminocarbonsäuren* mit *Aminonaphtholsulfonsäuren*, wie 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, 1,8-Amino-oxynaphthalin-4-sulfonsäure, 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure oder den N-Substitutionsprodd. dieser Säuren erhalten werden. (F. P. 691 972 vom 15/3. 1930, ausg. 29/10. 1930. Schwz. Prior. 16/3. 1929.) SCHMEDES.

Scottish Dyes Ltd., **James Stevenson Wilson**, **Leonard Joseph Hooley** und **John Thomas**, Grangemouth, Schottland, *Verfahren zum Färben von Wolle und anderen tierischen Fasern*, dad. gek., daß man die tier. Fasern mit Sulfonsäuren von Küpenfarbstoffen aus der Küpe färbt, gegebenenfalls unter Zusatz von Schutzkolloiden, wie Sulfocelluloseablauge oder von den unter den Namen Dispersol, Protektol oder Nekal A im Handel befindlichen Prodd. Es können verwendet werden die Sulfonsäuren von Indanthrenen oder Dianthrachinondihydrazinen oder Acridonen oder ihren Derivv. u. Substitutionsprodd., besonders von N-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonhydrazin u. von 1,2-Anthrachinonhydrazin u. von 1,2-Anthrachinonnaphthacridon. (E. P. 332 232 vom 16/1. 1929, ausg. 14/8. 1930.) SCHMEDES.

Titanium Ltd., Montreal (Erfinder: **Reginald Hill Monk** und **Ludwig Firing**, Canada), *Herstellung von Titanpigmenten.* Gefälltes Titanhydrat wird zwecks Dispersion mit einem Peptisationsmittel behandelt. Die dispergierte M. wird mit einem Koagulationsmittel versetzt. Die erhaltenen porigen Teilchen werden alsdann calciniert, zweckmäßig bei einer Temp. von 840°. Als Koagulationsmittel eignen sich die Carbonate, Oxyde oder Hydroxyde der Erdalkalimetalle oder auch anderer Metalle, deren Oxyde weiß sind. Auch kann man die Alkali- oder Erdalkalisulfide, vorzugs-

weise in Lsg., verwenden. Sofern reines Titanoxyd gewonnen werden soll, empfiehlt sich die Verwendung von NH₃. Zur Dispersion des Titanhydrates kann BaCl₂ dienen; BaCO₃ wird in diesem Falle als Koagulationsmittel benutzt. (Aust. P. 24113/1929 vom 11/12. 1929, ausg. 12/8. 1930.) DREWS.

Dominique Fournier, Frankreich, *Herstellung eines weißen Pigments*. In eine 1 Mol. BaCl₂ enthaltende sd. Lsg. gibt man eine molare Lsg. von ZnSO₄. Nach der Ausfällung des BaSO₄ gibt man unter Aufrechterhaltung des Siedens 1 Mol. Na₂CO₃. Nach der Fällung des BaSO₄ kann man noch ein zweites Mol. ZnSO₄ zugeben. In diesem Falle werden noch weitere 2 Moll. Na₂CO₃ benötigt. (F. P. 701 536 vom 2/12. 1929, ausg. 17/3. 1931.) DREWS.

Stickstoffwerke G. m. b. H., Berlin (Erfinder: **Paul Mangold**, Berlin-Charlottenburg, und **Alexander von Wilm**, Berlin), *Herstellung von Blaufarben (Berlinerblau, Pariserblau, Stahlblau usw.) aus Salzen der Ferrocyanwasserstoffsäure*, dad. gek., daß zur Erzielung bestimmter Farbtöne die K-Na-Doppel- oder Mischsalze der Ferrocyanwasserstoffsäure benutzt werden. (D. R. P. 524 620 Kl. 22f vom 21/7. 1926, ausg. 20/5. 1931.) DREWS.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, *Haltbare Diazoverbindungen*. Diazoverbb. werden aus ihren Lsgg. durch Zusatz von arom. Polysulfonverbindungen in Ggw. von Salzen von Metallen der 2. Gruppe des period. Systems abgeschieden. Z. B. werden 220 Teile des Hydrochlorids von 2,5-Dichlor-1-aminobenzol mit 400 Teilen Eis u. 200 Teilen HCl versetzt u. mit NaNO₂ diazotiert. Man gibt 200 Teile MgCl₂ · 6 H₂O zu, filtriert, nachdem Auflösung eingetreten ist, u. versetzt mit 300 Teilen des Na-Salzes von Benzol-*m*-disulfonsäure. Die abgeschiedene Diazoverb. wird abfiltriert u. im Vakuum bei 30–40° getrocknet. Man kann die Fällung auch mit 1-Methylbenzol-2,4-disulfonsäure, 1-Chlorbenzol-2,4-disulfonsäure, 1-Chlor-naphthalin-3,6-disulfonsäure, Naphthalin-1,5-disulfonsäure oder Naphthalin-2,7-disulfonsäure u. CaCl₂ vornehmen. Als Amine sind auch *o*-Anisidin, *o*-Chloranilin, *o*-, *m*- u. *p*-Nitranilin, 4-Chlor-2-aminodiphenyläther, 1-Methyl-4-nitro-2-aminobenzol, 1-Methyl-3-nitro-4-aminobenzol u. Aminozobenzol geeignet. Durch Zusatz von Naphthalintrisulfonsäure wird die Löslichkeit der Prodd. gesteigert. Die Kupplung erfolgt auf der Faser, z. B. mit dem α -Naphthylamid, β -Naphthylamid, Anilid oder *p*-Chloranilid der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure. (F. P. 697 425 vom 14/6. 1930, ausg. 16/1. 1931. Schwz. Prior. 17/6. 1929.) NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **H. Wagner**), *Darstellung von Azofarbstoffen*. (Russ. P. 12 157 vom 7/9. 1926, ausg. 31/12. 1929. D. Prior. 24/3. 1921. — C. 1923. IV. 210 [F. P. 549 020].) RICHTER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, übert. von: **Fritz Straub** und **Walter Anderau**, Basel, Schweiz, *Herstellung von metallhaltigen Azofarbstoffen*. (A. P. 1 786 272 vom 26/8. 1929, ausg. 23/12. 1930. Schwz. Prior. 8/9. 1928. — C. 1931. II. 131 [E. P. 335 896].) FRANZ.

J. R. Geigy, A.-G., Basel, Schweiz, *Darstellung direkt ziehender Disazofarbstoffe*. (D. R. P. 525 944 Kl. 22a vom 16/11. 1928, ausg. 3/6. 1931. — C. 1930. II. 3858 [F. P. 684551].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellen von Wollfarbstoffen der Anthrachinonreihe*. 1-Amino-4-halogenanthrachinon-2-sulfonsäuren kondensiert man mit einer arom., wenigstens eine primäre Aminogruppe enthaltenden, Diaminomonosulfonsäure in wss. Lsg. in Ggw. eines säurebindenden Mittels u. eines Kupferkatalysators. Die erhaltenen Farbstoffe färben Wolle aus saurem Bade in sehr echten blauen bis grünen Tönen. Das Na-Salz der 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure erwärmt man in W. mit 4,4'-Diaminodiphenyl-3-sulfonsäure, Soda, u. CuSO₄ auf 70 bis 80°. Der erhaltene Farbstoff färbt Wolle aus essigsauerm Bade in sehr licht-, wasch- u. schweißechten klaren grünstichblauen Tönen. Der Farbstoff liefert beim Behandeln mit Reduktionsmitteln, wie Natriumsulfid einen in W. wl. Farbstoff, er löst sich unter Zusatz von Soda, Borax, in W. u. färbt Wolle aus saurem Bade grünblau. Durch Kondensation von 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure mit 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure erhält man einen Wolle grau-blau färbenden Farbstoff. Der Farbstoff aus 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure u. 1-Cyclohexylamino-4-aminobenzol-2-sulfonsäure färbt Wolle grünstichblau. (E. P. 349 126 vom 19/2. 1930, ausg. 18/6. 1931.) FRANZ.

Scottish Dyes Ltd., Cecil Shaw und **John Thomas**, Grangemouth, Schottland, *Herstellen von Farbstoffen der Benzanthronreihe*. Man erhitzt Nitrodibenzanthron oder Nitroisodibenzanthron mit Phthalsäureanhydrid bis zum Schmelzen des Phthalsäure-

anhydrids. Man erhält graue bis schwarz färbende Küpenfarbstoffe. Zu geschmolzenem Phthalsäureanhydrid gibt man unter Rühren Nitrodibenzanthron u. erhöht die Temp. bis zum Sieden, die Schmelze gießt man in W. u. entfernt die Phthalsäure mit W. Der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe grau bis schwarz. An Stelle des Nitrodibenzanthrons kann man auch eine Mischung Nitrodibenzanthron u. Nitroisodibenzanthron verwenden. (E. P. 347 233 vom 17/10. 1929, ausg. 25/5. 1931.) FRANZ.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: **Richard Herz**, Frankfurt a. M. und **Werner Zerweck**, Frankfurt a. M.-Fechenheim, *Herstellung von halogenierten Anthranthronfarbstoffen*. (A. P. 1 803 757 vom 1/11. 1926, ausg. 5/5. 1931. D. Prior. 7/11. 1925. — C. 1927. I. 1227 [E. P. 260 998].) FRANZ.

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kalischer**, **Jens Müller**, **Detlev Nissen** und **Philip Kaser**), *Herstellung von gelben Küpenfarbstoffen*. (Russ. P. 13 944 vom 28/8. 1926, ausg. 31/3. 1930. D. Prior. 24/1., 1/6., 10/11. 1921, 12/11. 1924 u. 27/11. 1915. — C. 1923. IV. 366 [D. R. P. 376 815], C. 1923. II. 861 [E. P. 189 367] u. C. 1926. II. 2358 [F. P. 604 450].) RICHTER.

[russ.] **Jetim Fridmanowitsch Belenski**, Fabrikation der Mineralfarben und Lacke. Moskau-Leningrad: Ogis-Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1931. (127 S.) Rbl. 0.90.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Irene de Santos, **Augustus P. West** und **J. Fontanoza**, *Philippinisches Terpentinöl aus Pinus insularis*. Unters. von Terpentinölen aus dem Harz der in Baguio (Philippinen) wachsenden Kiefern. Das Öl ist durch hohen Pinen-Geh. gek. (Philippine Journ. Science 45. 233—38. Juni 1931.) SCHÖNFELD.

Bradford S. Covell, *Die in der Kunststoffmassenindustrie gebrauchten Chemikalien*. (Plastics mold Products 7. 319—21. Juni 1931.) WACHHOLTZ.

Carl Marx, *Einige neue Fortschritte in Kunststoffmassen aus Aminin und Amidin*. Rezeptangaben aus amerikan. Patenten über Formeldehydharnstoffharze u. Formaldehyd-Cyanamidharze. (Plastics mold Products 7. 356—59. Juni 1931.) WACHHOLTZ.

—, *Einige Eigenschaften und Verwendungsarten gechlorter Derivate des Phenylbenzols oder Diphenyls. Die Aroclor-Harze*. Zusammenstellung der physikal. Eigg. chlorierter Diphenylverbb., die unter dem Namen „Aroclor“ auf den Markt kommen, u. Beschreibung ihrer industriellen Anwendungsgebiete. (Rev. Produits chim. 34. 328—30. 15/6. 1931.) JUNG.

Hanns Schmidt, *Harnstoffharze in Nitrocellulosekunststoffen*. Lsgg. von Harnstoff-Formaldehydharzen geben mit Nitrocelluloselsgg. wertvolle Lacke, Überzüge u. Kunststoffmassen, wenn man nach einem Verf. der I. G. FARBENINDUSTRIE A.-G. der Nitrocelluloselsgg. pflanzliche, besser tier., mittels erhitzter Luft oxydierte Öle zusetzt. (Nitrocellulose 2. 129—31. Juli 1931.) H. SCHMIDT.

H. Koch, *Die Lackierung von Galoschen*. Galoschenlacke sind — meist geblasene — Leinöl-Standöle, die durch Zusatz von Schwefel weiter eingedickt u. mit Terpentinöl verdünnt worden sind. Zur Erhöhung des Glanzes werden u. U. Kolophonium oder Asphalt, zur Verbesserung der Farbe öll. Farbstoffe oder Ruß beigelegt. Die Faktisbildg. beim Ölkochen ist nur unvollständig u. vollendet sich erst bei der Ofentrocknung auf den Galoschen bei 135° in 2—6 Stdn. Ursachen der Lackierungsfehler. (Gummi-Ztg. 45. 1683—86. 17/7. 1931.) WILBORN.

M. P. Bellon, *Die Herstellung der Öllacke und das Standölkochen*. Vom Standpunkte der Arbeiterhygiene, des Schutzes der Nachbarschaft vor belästigenden Dünsten u. der Feuersicherheit bieten die eingehender beschriebenen modernen Apparaturen große Vorteile vor der alten Arbeitsweise. (Ann. Hygiène publ. ind. sociale 9. 360—74. Juli 1931.) WILBORN.

A. Ott, *Über Bronzelack*. Rezepte für Bronzepapone. Ansprüche an die Bronzepulver. (Nitrocellulose 2. 111—12. Juni 1931.) WILBORN.

R. J. Munn, *Vier-Stunden-Lacke*. Besprechung der Vorzüge schnell trocknender Lacke auf Basis von synthet. Harzen oder von Gummiarten. (Brit. ind. Finishing 2. 99. Juni 1931.) FRIEDEMANN.

Otto Gerhardt, *Butyl- und Amyllactat als Lösemittel für Wollelacke*. Eigg. der beiden Milchsäureester im Hinblick auf die Wollslg. Verschnittfähigkeit einer 10%/ig. Wollslg. in Butyllactat mit Bzl. = 1:11; in Amyllactat = 1:16. Butyllactat: Kp.-760 177°, Amyllactat: Kp.-56 115°. (Chem.-Ztg. 55. 222. 21/3. 1931.) KÖNIG.

Maurice Deschiens, *Mischungen von Lösungsmitteln und Celluloselacken*. Eigg. der verdünnenden Lösungsm. Zus. der Verdünner mit Vorschriften. Einige prakt. Erfahrungen u. Betrachtungen. Mit graph. Darst. im Dreiecksystem. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 692—95. März 1931.) KÖNIG.

Dr. F. Wilhelmi Akt.-Ges. und Ernst Krause, Deutschland, *Lösungen und Kunststoffe mit fossilen Harzen*. Fossile Harze, wie Bernstein oder gegrabener Kopal, werden in geeigneten organ. Lösungsm. mit Alkali behandelt u. in der so erhaltenen alkal. Dispersion oder nach dem Fällen aus dieser mit Säuren, Waschen u. Wiederlösen in organ. Lösungsm. mit Estern oder Estersalzen der Cellulose zusammengebracht; diese Lsgg. können als Lacke oder zum Imprägnieren verwendet werden; nach dem Verdampfen der Lösungsm. hinterlassen diese Lsgg. plast. Massen. Eine weitere Ausführungsform des Verf. besteht darin, daß alkal. Dispersionen fossiler Harze mit wss. alkal. Lsgg. von Estersalzen der Cellulose, wie Viscose, oder von Alkalicellulose vereinigt werden, worauf mit Säuren gefällt u. das ausgeschiedene Prod. gewaschen u. getrocknet wird. Die erhaltene M. läßt sich in der Wärme formen u. kann in organ. Lösungsm. wieder gel. werden. In allen Fällen können den Lsgg. Weichmachungsmittel oder Härtungsmittel zugesetzt werden. Die nach dem Verf. erhältlichen Lacke zeichnen sich durch große Härte, große mechan. u. chem. Widerstandsfähigkeit, sowie gute Haftfestigkeit aus. Z. B. werden 5 g Harz in alkal. Dispersion gebracht, dann mit Säure gefällt, gewaschen u. getrocknet. Das so erhaltene Prod. wird mit 5 g trockener Nitrocellulose in 88—89 g einer Mischung aus 1 Teil A. u. 2 Teilen Tetrachlorkohlenstoff unter Erwärmen gel., worauf 1—2 g Ricinusöl hinzugefügt werden. (F. P. 690 987 vom 1/3. 1930, ausg. 29/9. 1930.) R. HERBST.

Calco Chemical Co. Inc., übert. von: **Richard E. Sumner**, Plainfield, V. St. A., *Schallplattenmasse*, bestehend aus Schellack, Füllstoffen u. einem Azinfarbstoff, z. B. aus 24 Teilen Schellack, 2 Teilen Nigrosin, 4 Teilen Baumwollflocken u. 70 Teilen mineral. Füllstoff. Solche Massen sind denen mit Ruß als Farbstoff überlegen. (A. P. 1 781 711 vom 5/4. 1928, ausg. 18/11. 1930.) SARRE.

Bakelite Corp., New York, übert. von: **Victor Herbert Turkington**, Caldwell, V. St. A., *Geschichtete Produkte*. (E. P. 343 572 vom 21/11. 1929, ausg. 19/3. 1931. A. Prior. 30/11. 1928. — C. 1931. I. 1530 [F. P. 685 801].) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Franz Henle**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Verfahren zur Herstellung von säurebeständigen Rohrformstücken aus härtbarem Kunstharz und weitmaschigem Gewebe*, dad. gek., daß man fertige oder halbfertige säurebeständige Rohre durch entsprechende Schnitte zerlegt, diese Teilstücke zur gewünschten Form zusammenfügt, durch Umwickeln mit Streifen eines kunstharzgetränkten weitmaschigen Gewebes verbindet u. auf die gewünschte Stärke bringt u. durch Erhitzen ohne Preßdruck härtet, wobei der aus den Teilstücken zusammengesetzte Kern in den aufgetragenen Wicklungen durch den Härtungsprozeß zu einem einzigen untrennbaren Ganzen verwächst. (D. R. P. 526 223 Kl. 39a vom 31/8. 1926, ausg. 4/6. 1931.) SARRE.

Nathan Maxwell Mnookin, Kansas City, *Kondensationsprodukte aus Polysulfiden und Dihalogenparaffinkohlenwasserstoffen*. Die bei den gemäß E. P. 302270; C. 1929. I. 2371 erhaltenen Kondensationsprodd. auftretende Alterung, die sich in einem Hartwerden der plast. M. äußert u. durch Substanzen wie Gerbsäure, Kohlenhydrate, wie Stärke, Öle u. a. beschleunigt wird, kann durch Erhitzen der M. wieder rückgängig gemacht werden. Man erhitzt die M. zweckmäßig auf Temp. über 100°. Man kann der M. vor oder nach der Hitzebehandlung verschiedene Stoffe zusetzen, wie Kautschuk u. Kautschukfüllstoffe, Ruß, ZnO, PbO, MgCO₃, MgO, CaO, CaCO₃, Lein-, Baumwollsamens-, Ricinus-, Paraffinöl-, Öl-, Leinöl-, Stearin-, Gerbsäure, Kohlenhydrate, wie Stärke, Celluloseester, Baumwolle, Xanthogenat, Pigmente u. Leim. Die M. behält nach dem Erhitzen ihre plast. Eigg. (E. P. 350 456 vom 10/3. 1930, ausg. 9/7. 1931. A. Prior. 6/5. 1929.) PANKOW.

Joseph Cecil Patrick, V. St. A., *Herstellung einer plastischen Masse aus Polysulfiden und Olefinhalogenadditionsprodukten*. Man läßt die Komponenten in Ggw. eines Dispergierungsmittels aufeinander einwirken u. hält dabei eine Alkalität aufrecht, die gleich oder größer ist als die einer gesätt. Lsg. von frisch gefällttem Mg(OH)₂. Als Dispergierungsmittel kann man außer dem Mg(OH)₂ Gelatine, Leim, Albumin usw. verwenden. Man erhält eine latexartige Emulsion, die wie Kautschukmilch konz. koaguliert oder mit Füllstoffen versetzt werden kann. Das Koagulat ähnelt Weich-

kautschuk, man kann die üblichen Kautschukfüllstoffe einwalzen. Das Koagulat wird von CS₂ oder Ölen oder Salzwasser nicht angegriffen u. ist ein vorzügliches *Dielektrikum*. Der Latex verändert sich bei längerem Stehen, so daß bei Koagulation ein krümeliges Koagulat entsteht. Durch vorheriges Erhitzen bis nahe zum Kp. kann man die Veränderung wieder aufheben. Das Polysulfid kann vor der Kondensation durch längeres Erhitzen stabilisiert werden. Auch kann man während der Kondensation Alkohole zusetzen. — Man gibt zu einem Liter einer wss. Lsg. von CaS_{4,7} 50 ccm einer Lsg., die 290 g NaOH pro Liter enthält, u. 100 ccm einer Lsg. von MgCl₂, die umgerechnet 105 g Mg(OH)₂ pro Liter enthält. Man erhält eine halb feste Dispersion von Mg(OH)₂ in der Polysulfidlg. Zu 1 l berechnet auf die ursprüngliche Polysulfidlg. dieser Dispersion setzt man portionsweise 157 ccm Äthylenchlorid, wobei man die Temp. bei 65—80° hält. Danach erhitzt man auf kurze Zeit auf 80—88°. Das latexartige Prod. kann durch Dekantieren abgetrennt u. mit W. gewaschen werden. (F. P. 706 155 vom 22/11. 1930, ausg. 19/6. 1931.)

PANKOW.

British Thomson-Houston Co. Ltd., London, übert. von: **James Gilbert Ernest Wright**, Alplaus, V. St. A., *Lackierverfahren*. Kunstharz vom Alkyd-Typ im B-Zustande wird in einem inerten, fl. u. flüchtigen Mittel, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, suspendiert u. dann auf beliebige Unterlagen aufgebracht sowie im Ofen bei 125 bis 180° gebacken. Evtl. werden Weichmachungsmittel oder etwas Kunstharz im A-Zustande zugesetzt. (E. P. 349 399 vom 9/9. 1930, Auszug veröff. 25/6. 1931. A. Prior. 10/9. 1929.)

BRAUNS.

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie G. m. b. H. (Erfinder: **Hans Scheidemandel**), München, *Lackierverfahren*. Herst. von Lackfilmen aus künstlichen oder natürlichen Harzen, trocknenden Ölen oder Cellulosederiv., 1. dad. gek., daß man den pulverförmigen Filmbildner in W. einrührt u. in bekannter Weise z. B. durch Spritzen, einen Überzug herstellt u. diesen bis zur Bldg. eines zusammenhängenden Films erhitzt. — 2. dad. gek., daß als Filmbildner polymerisiertes Vinylacetat allein oder in Mischung mit anderen Lackbestandteilen verwendet wird. — Die teuren Lösungsm. werden bei diesem Verf. gespart. Fl. Filmbildner, wie z. B. trocknende Öle müssen mit soviel festen Filmbildnern, z. B. Schellackharz, verschmolzen werden, daß ein noch mahlfähiger Körper erhalten wird. Dieser wird dann in W. eingerührt. (D. R. P. 527 445 Kl. 75c vom 7/1. 1930, ausg. 18/6. 1931.)

BRAUNS.

British Celanese Ltd., London, *Cellulosederivatlacküberzüge mit matter Oberfläche*, hergestellt durch Aufbringen eines Cellulosederivatlackes, der in einem Lösungsm.-Gemisch gel. ist, dessen Komponente mit höchstem Kp. kein Lösungsm. für den Cellulosederivatlack ist. Beispiel: 5 Tle. Celluloseacetat, 50 Tle. Aceton, 25 Tle. A., 25 Tle. Bzl., 10 Tle. W. u. 5 Tle. Butylalkohol. (E. P. 346 269 vom 4/12. 1929, Auszug veröff. 7/5. 1931. A. Prior. 4/12. 1928.)

BRAUNS.

Bakelite Corp., New York, *Öllacke und Verfahren zu deren Herstellung*. Öllacken werden zur Verringerung der Trockenzeit Celluloseester in einer Menge von 5—20% der Trockensubstanz zugesetzt. — Z. B. löst man 45 Teile eines nach A. P. 1 590 079 (C. 1926. II. 1794) erhältlichen *ölhaltigen Phenolformaldehydharzes* in 55 Teilen Toluol u. gibt eine Lsg. von 10 Teilen *Nitrocellulose* in einem Gemisch von 40 Teilen Butylacetat u. 50 Teilen Butylalkohol zu. Statt Nitrocellulose können auch Benzylcellulose, Celluloseacetat oder Celluloseformiat verwendet werden. (Oe. P. 123 386 vom 18/9. 1929, ausg. 25/6. 1931.)

NOUVEL.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

—, *Dispersion des Rohkautschuks im Wasser*. Erwerblich auf C. 1931. I. 3729. Der dort dargestellte Arbeitsvorgang ist nicht ohne erheblichen Kraft- u. Zeitaufwand durchführbar u. führt nicht zu einer Dispersion von reinem, in seinen physikal. u. technolog. Eigg. einwandfreiem Kautschuk. (Gummi-Ztg. 45. 1454. 5/6. 1931.)

H. E. Fritz, *Hart- und Weichgummi für Heiz-Tanks*. (Chem. metallurg. Engin. 38. 396—97. Juli 1931.)

FROMANDI.

Ernst Adel, *Latex als Straßenbaustoff*. Man setzt der Bitumenemulsion, wie sie als Binde- u. Dichtungsmittel für den Straßenbau verwendet wird, Latex zu, um dem ausgeschiedenen Bitumen elast. Eigg. zu verleihen. (Gummi-Ztg. 45. 1720—21. 24/7. 1931.)

FROMANDI.

Dunlop Rubber Co., Ltd., London, **Anode Rubber Co., Ltd.**, Guernsey, **Edward Arthur Murphy**, **Alfred Niven** und **Douglas Frank Twiss**, Birmingham, *Grobe Kautschukdispersionen*. Wss. Kautschukdispersionen werden nach dem Verf. des E. P. 338975; C. 1931. I. 1978 durch Umsetzen von wasserlöslichen Stoffen mit einem koagulierenden Ion innerhalb der Dispersion versetzt, wobei die M. zu einer groben Dispersion koagulierte, die durch ein Sieb gegossen wird. Kautschukgegenstände, wie Schuhsohlen u. Handgriffe, auch mit Kautschuk überzogenes Gewebe oder Handschuhe werden mit der Dispersion bestrichen u. erhalten eine matte, rauhe Oberfläche, die für Verzierungen geeignet ist u. als Gleitschutz wirkt. Es empfiehlt sich beim Fällen der Dispersion solche Stoffe zu wählen, die nur ein l. Rk.-Prod. auf zwei unl. erzeugen, z. B. zunächst Na₂CO₃, danach MgSO₄ u. alsdann BaCl₂ zu der Dispersion zuzusetzen. (E. P. 350 450 vom 10/3. 1930, ausg. 9/7. 1931.) PANKOW.

Heinrich Ziegner, Deutschland, *Kautschukmischungen*. Aufsaugfähige Stoffe, wie Holzmehl, werden mit einem Quellmittel für Kautschuk, wie Mineralöl, getränkt, mit Kautschuk gemischt, worauf man das Quellungsmittel verdunsten läßt, u. darauf in der Presse vulkanisiert. Man erhält ein dichtes, lederartiges Prod., das als Linoleumersatz verwendet werden kann. Es gelingt auf diese Weise, dem Kautschuk große Mengen von Füllstoffen zuzusetzen. (F. P. 38 204 vom 7/4. 1930, ausg. 24/4. 1931. D. Prior. 25/4. 1929. Zus. zu F. P. 644 311; C. 1928. II. 3069.) PANKOW.

Etablissements E. Bouton, Frankreich, *Kautschukgegenstände*. Kautschukplatten werden mit Zwischenlagen aus evtl. durchlochten Metallplatten unter Druck zusammenvulkanisiert u. danach lackiert. (F. P. 706 175 vom 24/11. 1930, ausg. 19/6. 1931.) PANKOW.

Morgan & Wright, V. St. A., *Herstellung von Gegenständen aus Kautschukmilch*. Ein Metallrohr mit zahlreichen Löchern wird mit einem Gewebe überzogen, das durch Tauchen in alkal. Lsgg. einläuft u. fest auf dem Metallrohr sitzt. Auf das Gewebe bringt man durch Tauchen in eine Suspension von Cellit oder einem anderen feinteilten Material unter Anwendung eines Unterdrucks eine Filterschicht auf, bringt das Rohr nunmehr in Kautschukmilch u. filtriert diese unter Anwendung von Unterdruck ab, wobei man auf der Oberfläche einen Kautschuküberzug erhält. Nach dem Trocknen der Kautschukschicht vulkanisiert man u. streift das Vulkanisat von der Unterlage ab. Auf diese Weise erhält man Heizschläuche. (F. P. 703 312 vom 4/10. 1930, ausg. 28/4. 1931.) PANKOW.

Anode Rubber Co., Ltd., Guernsey, *Kautschukgegenstände aus Kautschukmilch nach dem Tauchverfahren*. (Holl. P. 23 996 vom 18/10. 1927, ausg. 15/4. 1931. E. Prior. 20/10. 1926. — C. 1928. II. 297 [E. P. 287 946].) PANKOW.

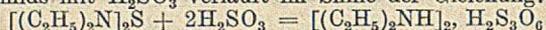
Dunlop Rubber Co. Ltd. und **Anode Rubber Co. Ltd.**, England, *Kautschukgegenstände aus Kautschukmilch*. (F. P. 702 465 vom 23/9. 1930, ausg. 9/4. 1931. E. Prior. 23/9. 1929. — C. 1931. II. 142 [E. P. 343532].) PANKOW.

J. Bede, Brüssel, *Gegenstände aus wäßrigen Dispersionen organischer Stoffe nach dem Tauchverfahren*. (Belg. P. 352 350 vom 23/6. 1928, ausg. 8/1. 1929. D. Prior. 24/6. 1927. — C. 1929. I. 1519 [E. P. 299 737].) PANKOW.

Goodyear Tire & Rubber Co., Ohio, *Verfahren und Vorrichtung zum Vulkanisieren von Gummigegegenständen*. Die zu vulkanisierenden Gegenstände werden in die Vulkanisationsfl. bis zu einer Tiefe eingetaucht, in der der Fl.-Druck gleich dem erforderlichen Vulkanisationsdruck ist. (D. R. P. 525 445 Kl. 39a vom 3/3. 1928, ausg. 23/5. 1931. A. Prior. 7/4. 1927.) PANKOW.

Röbel & Fiedler Chemische Fabrik G. m. b. H., Leipzig, *Verfahren zum Konservieren von vulkanisiertem Kautschuk*. (D. R. P. 527 576 Kl. 39b vom 14/9. 1923, ausg. 19/6. 1931. — C. 1925. I. 912 [E. P. 221 788].) PANKOW.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Lecher**, **Leverkusen**, **Theodor Weigel**, **Wiesdorf**, und **Max Wittner**, **Ludwigshafen a. Rh.**), *Darstellung von Trithionaten sekundärer Amine*, dad. gek., daß man N-Monothioderivv. sek. Amine, soweit sie durch Einw. von Schwefeldichlorid (SCL₂) auf derartige Amine erhältlich sind, mit wss. H₂SO₃ umsetzt. — Die Einwirkungsprod. von SCL₂ auf sek. Amine können auch als N-substituierte Amide der Sulfoxylsäure aufgefaßt werden, z. B. das N-Thiodiäthylamin als Bisdiäthylamid der Sulfoxylsäure. Dieses entsteht nach der Gleichung $4(C_2H_5)_2NH + SCL_2 = [(C_2H_5)_2N]_2S + 2C_2H_5NH_2 + HCl$. Die Umsetzung dieses Amids mit H₂SO₃ verläuft im Sinne der Gleichung:

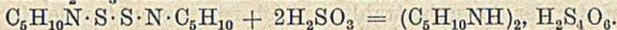


Die Trithionate finden in der *Kautschukindustrie* Verwendung. Z. B. läßt man N-Thio-

diäthylamin unter Rühren in eine 8 $\frac{0}{10}$ ig. wss. Lsg. von SO₂ einfließen u. dampft die klare Lsg. im Vakuum ein. Das *trithionsaure Diäthylamin* aus A. Krystalle, F. 148 $^{\circ}$, ll. in W., gibt mit KOH in wss. Lsg. K₂S₃O₆, durch Umsetzung mit *Anilinhydrochlorid* in wss. Lsg. *Anilintrithionat*, aus W. oder A. Krystalle. — In analoger Weise lassen mit wss. H₂SO₃ umsetzen: das *N-Thiopiperidin* (C₅H₁₀N)₂S zum *Piperidintrithionat*, aus A. + Essigester Krystalle, F. 96—98 $^{\circ}$, ll. in W., — das *N-Thiodibenzylamin*, F. 90 $^{\circ}$, zum *Dibenzylamintrithionat*, aus W. Krystalle, F. 90 $^{\circ}$, enthält Krystallwasser u. schm. wasserfrei bei 116—117 $^{\circ}$, — sowie das aus *Dicyclohexylamin* u. SCl₂ erhaltliche *N-Thiodicyclohexylamin*, F. 143 $^{\circ}$, krystallisiert mit $\frac{1}{2}$ Mol. *Dicyclohexylamin*, zum *Dicyclohexylamintrithionat*, F. 174—175 $^{\circ}$ unter Zers. (D. R. P. 517 995 Kl. 12q vom 27/10. 1927, ausg. 13/2. 1931.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Lecher**, Leverkusen, und **Theodor Weigel**, Köln-Mülheim), *Darstellung von Tetrathionaten sekundärer Amine*, dad. gek., daß man in Abänderung des D. R. P. 517 995 N-Dithioderivv. sek. Amine, soweit sie durch Einw. von Schwefelchlorür (S₂Cl₂) auf sek. Amine erhältlich sind, mit wss. H₂SO₃ zu Tetrathionaten sek. Amine umsetzt. — Mit *N-Dithiopiperidin* u. wss. H₂SO₃ verläuft die Rk. im Sinne nachstehender Gleichung:



Die Tetrathionate sek. Amine finden zur Herst. von Hilfsprodd. für die *Kautschukindustrie* Verwendung. Z. B. trägt man *N-Dithiopiperidin* in eine 8,5 $\frac{0}{10}$ ig. wss. Lsg. ein u. dampft die klare Lsg. im Vakuum zur Trockne. Das *Piperidintetrathionat*, aus Aceton Krystalle, F. 102—104 $^{\circ}$, geht beim Lösen in wss. KOH u. Eindampfen im Vakuum in K₂S₄O₆ über. — Analog entstehen aus *N-Dithiodiäthylamin* u. wss. H₂SO₃ das *Diäthylamintrithionat*, aus A. + Ä. Krystalle, F. 82 $^{\circ}$, — aus *N-Dithiodibenzylamin*, F. 80 $^{\circ}$, u. H₂SO₃ das *Dibenzylamintrithionat*, aus Aceton + Essigester Krystalle, F. 143—144 $^{\circ}$, — sowie aus *N-Dithiohexahydroäthylamin*, viscoses Öl, durch Einw. von S₂Cl₂ auf *Hexahydroäthylamin* erhältlich, das *Hexahydroäthylamintrithionat*, hochviscoses Öl. (D. R. P. 520 857 Kl. 12q vom 20/12. 1927, ausg. 14/3. 1931. Zus. zu D. R. P. 517 995; vorst. Ref.)

SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Alterungsschutzmittel für Natur- oder synthetischen Kautschuk*. Man verwendet *Oxyverb.* von *Diphenyl* oder substituierten Prodd., z. B. 2,4'- oder 4,4'-Dioxydiphenyl oder 3,3'-Dimethyl-4,4'-dioxydiphenyl. Sie geben im Licht keine Verfärbung. (E. P. 350 563 vom 14/3. 1930, ausg. 9/7. 1931.)

PANKOW.

Imperial Chemical Industries, Ltd., London, *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*. Man verwendet β -Naphthol, das Kautschukmischungen nicht verfärbt. (E. P. 349 371 vom 25/7. 1930, ausg. 25/6. 1931. A. Prior. 25/7. 1929.)

PANKOW.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von synthetischem Kautschuk*. Man polymerisiert die Butadien-KW-stoffe oder ihre Mischungen mit Olefinbenzolen wie *Styrol* in Emulsion in Ggw. von organ. Verb., die Cl direkt an C gebunden enthalten, wie *Hexachloräthan*, *Dichloräthylen*, CCl₄, *Chlorhydrat*, *Trichloressigsäure* oder deren Salzen. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird erhöht, die Plastizität verbessert. Die erhaltenen Polymerisate können auch als *Klebstoffe* oder Ersatz für *Guttapercha* verwendet werden. (E. P. 349 499 vom 24/2. 1930, ausg. 25/6. 1931.)

PANKOW.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von synthetischem Kautschuk*. Man polymerisiert die Butadien-KW-stoffe in Ggw. ungesätt. Ketone nebenst. Formel, worin R₁, R₂ u. R₃ H, Alkyl- oder Arylgruppen u. R₄ eine Alkyl- oder Arylgruppe bedeutet, wie z. B. *Methylmethylenäthylketon* oder *Benzalacetone* oder deren Mischungen. Man erhält plast. Polymerisate. (E. P. 349 976 vom 5/3. 1930, ausg. 9/7. 1931.)

PANKOW.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Ira Williams** und **Waldo Briggs Burnett**, Pittsburgh, V. St. A., *Herstellung von Aldehydaminkondensationsprodukten*. (A. P. 1 780 326 vom 13/3. 1925, ausg. 4/11. 1930. — C. 1928. II. 1395 [E. P. 263 853].)

NOUVEL.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Waldo Briggs Burnett** und **Ira Williams**, Pittsburgh, V. St. A., *Herstellung von Aldehydaminkondensationsprodukten*. (A. P. 1 780 334 vom 12/2. 1926, ausg. 4/11. 1930. — C. 1928. II. 1395 [E. P. 265 931].)

NOUVEL.

Clayton Aniline Co. Ltd., Clayton, England (Erfinder: Rona Robinson, Withington), Verfahren zur Herstellung von neuen Aldehydaminkondensationsprodukten. (D. R. P. 523 694 Kl. 12q vom 2/7. 1929, ausg. 25/4. 1931. E. Prior. 20/7. 1928. — C. 1930. II. 1001 [E. P. 317 205].) NOUVEL.

XV. Gärungsgewerbe.

L. Sanzo und F. Pirrone, U.V.-bestrahtes Meerwasser und seine Wirkung auf die Vergärungsgeschwindigkeit von Zuckerlösungen. Geprüft werden sollte, ob die früher festgestellte Wrkg. der Bestrahlung (vgl. C. 1931. I. 2948) von den gel. Salzen abhing oder eine Beeinflussung der gel. Salze oder des Lösungsm. durch die Bestrahlung war. Für jeden Vergärungsvers. wurden darum drei Lsgg. benutzt, eine mit bestrahltem dest. H₂O, eine mit unbestrahltem Meerwasser u. eine mit bestrahltem Meerwasser. Die Vergärung von 10%_{ig}. Zuckerlsg. u. von 10%_{ig}. Bierhefe wurde untersucht. Die entwickelte CO₂-Menge wurde gemessen. Gefunden wurde, daß bestrahltes Meerwasser die Gärung stärker fördert als unbestrahltes, daß die Aktivität nach 2-std. Bestrahlung besonders groß ist, daß die Aktivität des 3 u. mehr Stdn. bestrahlten Meerwassers wieder der des unbestrahlten gleich ist. Gegenüber der fermentierenden Wrkg. bestrahlten dest. H₂O ist die des bestrahlten Meerwassers langsamer. Die des Meerwassers wächst mit der Bestrahlungsdauer bis zur 1-std. Bestrahlung, um bei längerer Bestrahlung wieder kleiner zu werden. Schließlich wurde noch festgestellt, daß keine merkliche Änderung der Vergärungsgeschwindigkeit erzielt wurde, wenn die Bestrahlung des Meerwassers in einem verschlossenen, vollständig gefülltem Quarzgefäß erfolgt. Dagegen ergaben 20 Min. langes Auskochen des W. vor der Bestrahlung u. Auflösen der nach Abdampfen von 500 ccm Meerwasser erhaltenen Salze in sterilem dest. W. bei nachfolgender Bestrahlung eine etwa um denselben Betrag herabgesetzte Vergärungsgeschwindigkeit. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. 13. 613—17. 26/4. 1931. Messina, Chem. Lab. d. Centralinst. f. Meeresbiologie.) SCHNURMANN.

B. Lampe und W. Kilp, Einfluß von Natriumchlorid auf die Gärung bei der biologischen Methode der Stärkewertbestimmung mittels Inversion. Durch die der Vergärung vorangehende Hydrolyse der Stärke mit HCl u. die folgende Neutralisation mit NaOH gelangen nach bisherigem Verf. etwa 3,5%_o NaCl in die Gärlsg., die nach besonderen Verss. mit u. ohne Zusatz von NaCl die A.-Ausbeute bei 100 g Kartoffelflocken von 40,4 auf 38,2 ccm verringerten. Durch geeignete Abänderung des Verf. (25 g Flocken, 20 ccm HCl, D. 1,125, W. 200 ccm, nach Hydrolyse u. Neutralisation auf 500 ccm gebracht) wurde der A.-Verlust beseitigt. Aus der abgebrannten Maische wurden aber durch restlose Endvergärung nach Zusatz von frischem Malzauszug u. frischer Hefe durchweg noch 0,6%_o A. erhalten. (Brennerei-Ztg. 48. 121—22. Ztschr. Spiritusind. 54. 167—68. 29/7. 1931. Berlin, Lab. d. Vereins d. Spiritusfabrikanten.) Gd.

Erich Walter, Ist der Aldehydgehalt für die Beurteilung von Weindestillaten und Weinbränden ausschlaggebend? Der Aldehydgeh. unterliegt großen Schwankungen. Bei Weindestillaten kann daraus auf längere oder kürzere Lagerzeit geschlossen werden, bei Weinbränden deuten hohe Aldehydzahlen auf Verarbeitung eines nicht gelagerten Weindestillates oder Mitverwendung von Vorlauf. Bei Weinbrandverschnitten ist der Aldehydgeh. ohne Bedeutung für die Qualität. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 52. 381—82. 14/7. 1931. Berlin SW 61.) GROSZFELD.

J. Richarz, Über das neue chemische Verfahren zum Nachweis naturreiner und gezuckerter Weine. Nachprüfung des Verf. von LIPKIN (C. 1930. II. 3472), das selbst bei 20%_o Zuckerwasserzusatz versagte. (Wein u. Rebe 13. 103—06. Juli 1931. Bad Kreuznach, Nahr.-Unters.-Anst. des Kreises.) GROSZFELD.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und Griffith Glyn Jones, Ardrossan, Schottland, Gewinnung von Alkalisulfid aus den Rückständen der Glycerin-gewinnung durch Gärung. Nach Entfernung der flüchtigen Prodd., wie Acetaldehyd, A., Glycerin, wird die Gärl. eingedampft u. der Rückstand, gegebenenfalls unter Zusatz von Kohle u. Kalk zur Überführung von vorhandenem K₂SO₄ in K₂CO₃, KOH oder auch K₂SO₃, calciniert u. verascht; das hieraus durch Auslaugen gel. Alkali wird alsdann durch Behandeln mit SO₂ oder Bisulfite in Sulfite oder in eine Mischung von Sulfiten u. Bisulfiten, die in Lsg. einen geeigneten pH-Wert aufweisen, um für weitere Gäransätze verwendet werden zu können, umgewandelt. Nach einer Anzahl von so durchgeführten Regenerationen ist es erforderlich, die Alkalisulfite noch durch Um-

krystallisieren zu reinigen; für diesen Zweck wird das Einleiten von SO₂ in die Alkalilsg. unterbrochen, wenn der pH-Wert 8,4 erreicht ist, um nur die Bldg. von neutralem Sulfid zu bewirken. (E. P. 348 787 vom 21/3. 1930, ausg. 11/6. 1931.) R. HERBST.

Charles Octave Bertin, Alger, Algier, *Verfahren zum Vergären von Weinen und anderen Gärungsflüssigkeiten.* (D. R. P. 526382 Kl. 6c vom 15/3. 1929, ausg. 5/6. 1931. F. Prior. 16/3. 1928. — C. 1931. I. 2692 [Schwz. P. 143 688].) M. F. MÜLLER.

Felix Wagner, Die chemisch-technische Fach- und Patentliteratur über Preßhefe und Gärungs-Alkohole 1914—1930. Aussig: Selbstverl. 1931. (249 S.) 8°. Lw. nn M. 20.—, nn Kc. 160.—.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Ke-Chung Chang und Ernest Tso, *Ein lösliches Sojabohnenmilchpulver und seine Anwendung zur Kinderernährung.* Das nach dem Sprühverf. aus Sojabohnenmilch dargestellte Pulver enthielt W. 5,6, Protein 28,4, Fett 4,5, Kohlehydrat 55,9, Asche 4,5, Cellulose 0,8% u. zeigte ähnliche physikal. Eigg. wie Kuhmilchpulver. Bei Zusatz bestimmter Ergänzungsstoffe (Zucker, Ca-Lactat, NaCl, Leberteig (Kohlensäure)) verlief 84-tägiger Ernährungsvers. eines 7 Wochen alten Kindes vortrefflich. (Chinese Journ. Physiol. 5. 199—202. 15/5. 1931. Tientsin, Nan Kai Univ.) GROSZFELD.

Charles Kenneth Tinkler, *Das Schwarzwerden von Kartoffeln nach dem Kochen.* Nach dem Kochen werden manche Kartoffeln schwarz. Wenn man dünne Scheiben unter Chlf.-Zusatz einige Tage der Luft aussetzt, tritt von der nach dem Kochen verschiedene enzymat. Oxydation u. Schwarzfärbung ein. Werden Kartoffelscheiben in 7% NaNO₂ u. etwas Salzsäure gelegt u. nach 5 Min. in eine 16%ig. Sodalslg. gebracht, so tritt Rotfärbung auf. Diese Rotfärbung tritt an denselben Stellen auf, wie die Schwarzfärbung u. ist also ein Indicator dafür, ob die Kartoffel beim Kochen schwarz wird. Zur Schwärzung nach dem Kochen ist Luft nötig, bzw. O₂. Eisen u. Ammoniak rufen ebenfalls Schwarzfärbung hervor. (Biochemical Journ. 25. 773—76. 1931. Kensington, W. 8, Chem. Departm., King's College of Household and social Science.) LINS.

L. Gale und W. V. Cruess, *Zusammensetzung getrockneter californischer Pflaumen der französischen (Prune d'Agen) Varietät.* (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. 10. 302—04. Juni 1931. Berkeley, Univ. of California.) GROSZFELD.

E. G. Moore, *Neuer chemischer Stoff aus Apfelrestern.* Bericht über Verss. von SANDO (vgl. C. 1923. III. 1283 u. später) zur techn. Darst. der zu 1% auf den Apfelschalen befindlichen *Ursolsäure*, die techn. zur Erhöhung des Glanzes von Lacküberzügen in Frage kommt. (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. 10. 305—07. Juni 1931.) GROSZFELD.

Hubert Bradford Vickery und George W. Pucher, *Die nichtflüchtigen organischen Säuren der grünen Tabakblätter.* (Vgl. C. 1931. I. 294.) Es werden Modifikationen der bekannten Verf. zur Best. der organ. Säuren in Pflanzengeweben angegeben, nach denen angenähert quantitative Isolierung u. Identifizierung dieser Säuren erfolgt. Diese Methoden wurden zur Best. der organ. Säuren in Extrakten von Tabaksamen u. jungen, reifen u. getrockneten Tabakblättern benutzt. Die wesentlichste Modifikation besteht darin, daß die Säuren an Stelle der früher üblichen Fällung mit bas. Bleiacetat nun in Ggw. von verd. A. als Ba-Salze niedergeschlagen werden. Das neue Verf. ist quantitativ bezüglich der besser bekannten organ. Säuren u. bequemer als das alte Verf. — Nur ca. die Hälfte der titrierbaren Acidität des Extraktes der Tabakblätter ist auf Ggw. typ. Säuren wie Äpfel-, Citronen-, Oxal-, Bernstein- u. Fumarsäure zurückzuführen. Neben diesen sind andere saure Substanzen anwesend, unter denen Phenolsäuren noch unbekannter Natur vorhanden zu sein scheinen. In Anbetracht der Ggw. dieser Stoffe ist es wahrscheinlich, daß die indirekten Methoden zur Best. der Oxal-, Citronen- u. Äpfelsäure (nach KISSLING, FLEISCHER) keine zuverlässigen Resultate geben. (Journ. biol. Chemistry 90. 637—53. März 1931. New Haven, Biochemical Laboratory of the Connecticut Agricultural Experiment Station.) KOBEL.

Hubert Bradford Vickery und George W. Pucher, *Die chemischen Veränderungen, die während des Trocknens der Tabakblätter eintreten.* (Vgl. vorst. Ref.) Fünf gleichzeitig u. gleichmäßig geerntete Anteile von je 50 kg frischen Tabakblättern wurden zu folgenden Zeiten untersucht: 1. Anteil 1 sofort nach dem Pflücken, 2. Anteil 2 nach 12-tägigem Trocknen, als alle Blätter gelb geworden waren, 3. Anteil 3 nach 18-tägigem

Trocknen, nachdem die Blätter eine gleichmäßig braune Farbe angenommen hatten, 4. Anteil 4 nach 51 Tagen, als der Trocknungsprozeß als beendet angesehen wurde, 5. Anteil 5 nach Vergärung. Die Unters. bezogen sich auch auf das bei pH 4 (zur Vermeidung von Nikotinverlusten) mit h. W. extrahierbare (3-mal mit W. behandelt) u. auf den Rückstand des wss. Auszuges. Bestimmt wurden Gesamt-, NH_3 -, NH_2 -, NO_2 -Stickstoff, das gesamte Unlösliche, Asche, Rohfaser, l. Kohlenhydrate u. in Ä. l. Substanz. Außerdem wurde das Gewicht jedes Anteils u. dessen Trockensubstanz zur Zeit der Verarbeitung festgestellt. Neben dem selbstverständlichen W.-Verlust während der Trocknung wurde eine Abnahme der Trockensubstanz von 6,47 kg auf 5,19 kg = 19,8% gefunden, die zu über 50% auf Proteine zurückzuführen war. Der Verlust an in Ä. l. Substanz betrug während des Trocknungsprozesses 39% u. hängt wahrscheinlich mit der Zerstörung des Chlorophylls zusammen. Die Menge der Rohfaser änderte sich nicht. Der Geh. an l. Kohlenhydraten, nach der Cu-Red. als Glucose bestimmt, verminderte sich von 348 g auf 65 g, d. h. um ca. 81%. Aus der Isolierung des Phenylglucosazons ergab sich, daß ein großer Teil der l. reduzierenden Substanz der frischen Blätter weder Glucose, noch Fructose, noch Mannose war. In der Voraussetzung, daß der gesamte Kohlenhydratverlust auf vollständiger Oxydation zu CO_2 u. W. oder der flüchtigen Substanzen beruht, würde die verschwundene Menge nur ca. $\frac{1}{4}$ der Gesamtabnahme der organ. Substanz betragen. — Von den 288 g N, die im 1. Anteil (frische Blätter) bestimmt wurden, waren 105 g in h. W. l., im 2. Anteil (12 Tage getrocknet) waren infolge enzymat. Hydrolyse weitere 84 g in l. Form übergegangen. Da Peptid-N in den Extrakten nicht gefunden wurde, ist anzunehmen, daß die Proteine vollständig zu Aminosäuren abgebaut wurden. Während der ersten 12 Tage der Trocknung fand auch ein starke Zunahme des NH_3 - u. NH_2 -Stickstoffs statt, beide Formen zusammen stiegen von 4,3 auf 36,8 g; es muß also starke Desaminierung u. folgende Amidsynthese eingetreten sein. — Während der ganzen Trocknungsperiode hat der Gesamt-N von 288 g auf 246 g abgenommen, wobei auf Nikotinverlust nur 4 g entfallen; der Verlust der restlichen 38 g ist wahrscheinlich in Form von NH_3 vor sich gegangen. Der in W. unl. N nahm von 182,8 auf 72,5 g ab. 69 g N haben während der Trocknung die NH_3 - oder NH_2 -Stufe durchschritten. — Die hauptsächlichsten der beobachteten Veränderungen finden in den ersten 12 Tagen der Trocknung statt; in diese Zeit fallen 75% des Gesamtverlustes an W. u. l. Kohlenhydraten, über 50% der Gesamtabnahme an organ. Substanz u. in Ä. l. Bestandteilen u. über 75% des während der ganzen Trocknungszeit stattfindenden Proteinabbaus. (Science 73: 397—99. 10/4. 1931. New Haven, Connecticut Agricultural Experiment Station.) KOB.

Zoltán Csipke, Über die Gehaltbestimmung des Nicotins im Tabak und über die Entnicotinisierung. Der Nicotingehalt der ungarischen Tabakwaren, mit besonderer Berücksichtigung der „entnicotinierten“ (Nikotex) Fabrikate. Krit. Besprechung der Nicotinbest.-Verff.; den prakt. Anforderungen entsprechen die Verff. von RASMUSSEN, CHAPIN, BODNÁR-NAGY u. von PFYL-SCHMITT. Durch die gebräuchlichen Entnicotinisierungsverff. wird nur ein Teil des Nicotins ohne beträchtliche Schädigung der Aromastoffe aus dem Tabak entfernt; die Verminderung bei den Nikotex-Fabrikaten (Nicotingeh. 0,8—1,0%) beträgt 40—50%. — Zahlreiche Angaben über den Nicotingeh. der Fabrikate der ungar. Tabakregie in unbehandeltem, sowie in „entnicotiniertem“ Zustande. (Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Ertesítője 7: 291—318. Juli 1931. Budapest, Pharmakognost. Inst. d. Univ.) SAILER.

Myriam Bondioli, Wirkung des Formalins auf die Bakterienflora der Milch. Unters. der Wrkg. eines Zusatzes von Formalin 1:40 000 auf Mikrobengeh. u. Acidität von Milch für industrielle Zwecke ergibt, daß Formalin anscheinend ein augenblickliches Desinfektionsvermögen besitzt, wahrscheinlich vor allem aber Entw. u. Wachstum hemmt. Die Acidität nach 12-std. Stehen über Nacht ist für die mit Formalin behandelte Milch geringer als für die unbehandelte; das Verhältnis zwischen beiden Aciditäten u. das Verhältnis zwischen den Keimzahlen ist jedoch nicht konstant. Bei der formalinisierten Milch ist häufig die Acidität am Abend u. am nächsten Morgen gleich. (Giorn. Chim. ind. appl. 1: 57—62. April 1931.) KRÜGER.

P. Balavoine, Über Caramel und einige braune Farbstoffe für Nahrungsmittel. Die natürlichen Farbstoffe unterscheiden sich von den künstlichen durch ihre geringe Ausfärbbarkeit auf Wolle, die der Konz. u. Zeit proportional ist. Dabei färbt sich aber Campêcheauszug 10mal, Süßholzauszug 5mal so stark aus wie Caramel, außerdem ist der Farbton bei Süßholz goldgelber (mit NH_3 gelber), Campêcheauszug braunviolett. Die Pb-Acetat-Ndd. unterscheiden sich. Caramel aus Zucker gibt mit verd. H_2SO_4

in W. (A. ist zu entfernen) noch bei 0,2⁰/₁₀₀ eine leichte Trübung, Caramel aus Stärke nicht. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 22. 126—29. 1931. Genf, Lab. cantonal.) GROSZFELD.

H. Wüstenfeld und **H. Kreipe**, *Die Ausgiebigkeitsprüfung von Senfseeden und Senfmehlen als analytischer Bewertungsfaktor*. Beschreibung u. Empfehlung der geschmacklichen Ausgiebigkeitsprüfung, die gleichzeitig auch sonstige geschmackliche Werte erfaßt. (Dtsch. Essigind. 35. 217—19. 10/7. 1931. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) GROSZFELD.

G. Gaggermeier, *Versuche zur Frischebestimmung von Hühnereiern*. Bei frischen Eiern steigt das p_H in den ersten Tagen auf den Höchstwert u. bleibt dann darauf. Eier, deren Eiweiß das p_H unter 9,2 zeigt, sind im allgemeinen nicht über 3 Tage alt. Für die prakt. Unters. des Eialters ist die colorimetr. p_H-Best. nicht, oder nur als Ergänzung zur Durchleuchtungprobe geeignet. (Arch. Geflügelkunde 4. 469—77; Arb. Reichsgesundh.-Amt 63. 489—97. 1930. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) GROSZFELD.

Robert Neugebauer, Dresden, *Herstellung von vitaminreichen und tozinarmen Nahrungsmitteln aus gekeimten Körnerfrüchten*, dad. gek., daß (nur) die Körnerfrüchte, getrennt von den vitaminreichen Keimen, in an sich bekannter Weise von den Toxinen, insbesondere von *Toxaminen*, befreit, hierauf Körnerfrüchte u. Keime wieder vereint u. gegebenenfalls weiter verarbeitet werden. (D. R. P. 516820 Kl. 53k vom 29/7. 1927, ausg. 17/7. 1931.) SCHÜTZ.

J. R. Short Milling Co., *Bleichen von Mehl*. Man unterwirft während der Teigbereitung eine Mischung von Mehl u. einer geringen Menge eines carotinfärbenden oder -bleichenden Mittels pflanzlichen Ursprunges, z. B. aus Sojabohnen, einer mäßigen Temp. (60°) bei Ggw. von Feuchtigkeit. (E. P. 346 408 vom 1/10. 1929, ausg. 7/5. 1931. A. Prior. 5/10. 1928.) SCHÜTZ.

Leo Ritter, Wien, *Verfahren zur Vorbehandlung von Kleie für die Herstellung von Vollkornbrot*, dad. gek., daß die im üblichen Vermahlungsprozeß abfallenden Kleien, vorzugsweise im trocknen Zustande, ohne Aussonderung eines Rückstandes fein vermahlen, mit W. gemischt u. der Enzymwrkg. von Proteasen anderer Herkunft als Getreide oder einer milden Hydrolyse durch Einw. von Mineralsäuren unterworfen werden. Die Protease der Hefe, vorzugsweise in Form von frischer wenig ausgewässerter Brauereihefe, wird zur proteolyt. Aufschließung der Kleie verwendet, wobei die Wrkg. durch Zusatz von Hefenährsalzen, z. B. CaHPO₄, gesteigert werden kann. In der Patentschrift sind noch weitere Ausführungsformen angegeben. (Oe. P. 123 396 vom 5/7. 1930, ausg. 25/6. 1931.) M. F. MÜLLER.

Food Machinery Corp., übert. von: **Henry B. Slater**, Californien, *Konservieren frischer Früchte*. Man behandelt die Früchte, z. B. Citronen, mit einer sterilisierend wirkenden Fl., welche ein *Alkalihypochlorit* u. *NaHCO₃* enthält. (A. P. 1 813 127 vom 28/7. 1925, ausg. 7/7. 1931.) SCHÜTZ.

California Packing Corp., San Francisco, übert. von: **Holger de Fine Olivarius**, San Francisco, *Konservieren von Oliven*. (A. P. 1 625 494 vom 27/1. 1926, ausg. 19/4. 1927. — C. 1928. I. 1469 [F. P. 627 530].) DREWS.

General Foods Corp., übert. von: **Hugo G. Loesch**, New York, *Gewinnung von Produkten aus Citronen*. Man zerkleinert die ganzen Früchte, erhitzt sie mit W., worauf das *Pektin* mittels A. niedergeschlagen u. die *Citronensäure* aus der Mutterlauge mittels Ca(OH)₂ als *Citrat* gewonnen wird. (A. P. 1 808 737 vom 29/12. 1925, ausg. 2/6. 1931.) SCHÜTZ.

Albert Leo, Chicago, *Präparat zur Herstellung von Gelee u. dgl.* Das Prod. besteht aus einer trockenen Mischung von *Pektin*, *Zucker* u. einer organ. *Säure*, die sich in k. W. schwerer als *Pektin* löst; z. B. *Mucinsäure*. (E. P. 348 847 vom 22/4. 1930, ausg. 11/6. 1931.) SCHÜTZ.

California Fruit Growers Exchange, Los Angeles, übert. von: **William Carrington Platt**, **Gordon Manley Cole** und **Raymond Edward Cox**, Californien, *Gewinnung von Pektin*. Man behandelt pektinhaltiges cellulosehaltiges Material, wie *Früchte* u. dgl. mit einer sauren, z. B. HCl-sauren Lsg. von einer p_H zwischen 1,2 u. 1,9, gegebenenfalls unter Erwärmen auf 50—70°. Das Extrakt wird dann durch ein *Siliciumfilter* filtriert. (E. P. 349 372 vom 25/7. 1930, ausg. 25/6. 1931. A. Prior. 29/7. 1929.) SCHÜTZ.

Suzanne Pauline Marie Senart, Frankreich, *Herstellung eines trockenen und löslichen Kaffeextraktes*. Man mahlt gerösteten Kaffee, versetzt ihn mit W. u. dest. die

Fl. ab, wobei die aromat. Stoffe durch den W.-Dampf extrahiert werden. Das aromahaltige W. wird dann mit Fetten in Berührung gebracht, von denen das Aroma absorbiert wird. Der Kaffee wird dann mit W. völlig ausgelaugt u. die erhaltene Lsg. nach Absetzen u. Filtrieren zur Trockne eingedampft u. h. zermahlen u. schließlich mit einer geeigneten Menge des mit den Aromastoffen beladenen Fettes vermischt. (F. P. 705 688 vom 8/2. 1930, ausg. 11/6. 1931.) SCHÜTZ.

Absorbo Holding A.-G., Glarus, Rechtsnachfolger des **W. Paffgen**, Köln, *Filter zum Befreien der Kaffeeaufgüsse von Coffein.* (Ung. P. 102 255 vom 5/3. 1930, ausg. 1/4. 1931. D. Prior. 18/9. 1929. — C. 1931. I. 1380 [E. P. 339 543].) G. KÖNIG.

Hanseatische Mühlenwerke A.-G., Hamburg, *Herstellung von Schokolade und Schokoladewaren.* (Holl. P. 24377 vom 20/7. 1929, ausg. 15/6. 1931. — C. 1930. II. 160 [F. P. 678 792].) SCHÜTZ.

Wilhelmsdorfer Malzprodukten- & Chokoladen-Fabrik von Jos. Küfferle & Co. A.-G. und Oskar Ried, Wien, *Herstellung von hochwertigem Kakao oder Schokolade.* Man bestrahlt Kakao oder Schokolade in dünnster Schicht mit ultravioletten Strahlen während des Durchgangs des Materials durch den Walzenstuhl, so daß sowohl die Schichtstärke als auch die Geschwindigkeit des Durchganges u. damit die Intensität der Einw. regelbar ist. (Oe. P. 123 648 vom 10/5. 1928, ausg. 10/7. 1931.) SCHÜTZ.

Henry Berry & Co. Propr. Ltd., übert. von: **Harry Woolf Smith und Noel Percy Wilkinson**, Victoria, Austr., *Verfahren zum Pökeln von Nahrungsmitteln in Salzlake.* Man verwendet zum Einpökeln eine Mischung von 85% NaCl u. 15% NaNO₂, der eine solche von 85% NaCl u. 15% Na₂HPO₄ zugesetzt wird. (Aust. P. 24306/1929 vom 23/12. 1929, ausg. 20/1. 1931.) SCHÜTZ.

Gert & Co., Wien, übertragen von **K. Woidlich**, Wien, *Fleischbeize*, dad. gek., daß man zu den bekannten Beizmitteln H₃PO₂ oder deren Salze zufügt. Die H₃PO₂ oder deren Salze können z. T. oder auch ganz durch die H₃PO₃ bzw. deren Salze ersetzt werden. (Ung. P. 101996 vom 6/8. 1930, ausg. 16/2. 1931. Oe. Prior. 4/4. 1930.) G. K.

George Handson Abel, Auckland, Neuseeland, *Herstellung von Butter, Margarine u. dgl.* Man schmilzt u. vermischt Fette oder Fette u. Öle, kühlt die geschmolzene M. ab u. verknetet sie mit Salz u. W. unter Vakuum, worauf man zunächst das Vakuum durch Einleiten eines inerten Gases aufhebt u. letzteres wieder absaugt. (Aust. P. 23879/1899 vom 29/11. 1929, ausg. 23/12. 1930.) SCHÜTZ.

Honey-Butter Co., übert. von: **Edward F. Burton und Jay H. Montgomery**, Los Angeles, California, *Nahrungsmittel.* (A. P. 1 694 680 vom 12/7. 1926, ausg. 11/12. 1928. — C. 1930. I. 768 [E. P. 318 388].) M. F. MÜLLER.

Kraft-Phenix Cheese Corp., Chicago, *Herstellung von Käse*, dad. gek., daß die Käsemasse durch den unmittelbar auf sie wirkenden Dampf gekocht u. darauf einer Durchlüftung oder Anreicherung mit einem Gas, z. B. O₂, unterworfen wird. — Die übrigen Ansprüche betreffen eine besondere Vorr. zur Ausführung des Verf. (D. R. P. 528 628 Kl. 53e vom 22/12. 1926, ausg. 1/7. 1931.) SCHÜTZ.

Fritz Simmer, Lwów (Lemberg), Polen, *Herstellung von vegetabilischem Käse aus Hefe.* (D. R. P. 528 550 Kl. 53e vom 17/7. 1928, ausg. 27/7. 1931. Oe. Prior. 13/7. 1928. — C. 1931. II. 1218 [Oe. P. 122 961].) SCHÜTZ.

H. R. Jensen, Chemistry, flavouring and manufacture of chocolate confectionery and cocoa. London: J. & A. Churchill 1931. (406 S.) 8°. 27 s. net.

Hermann Serger und Hans Kirchhof, Früchte-Konservierung <Kompotte in Dosen u. Gläsern>. Mit Anh.: Vorkonservierung d. Abfallprodukte. Braunschweig: Serger & Hempel 1931. (158 S.) 8°. M. 6.60; geb. M. 8.40.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

K. Nishizawa, R. Asada und B. Sakuma, *Studien über Twitchellsche Fettspalter.* 4. Mitt. *Einfluß des Elektrolytzusatzes auf die kolloidchemischen Eigenschaften im Handel befindlicher Fettspalter.* (Kolloid-Ztschr. 54. 334—40. März 1931. — C. 1931. I. 1848.) SCHÖNFELD.

K. Nishizawa und B. Sakuma, *Studien über Twitchellsche Fettspalter.* 5. Mitt. *Verschiedene Einflüsse auf die kolloidchemischen Eigenschaften eines neuerdings im Handel erscheinenden Spalters, des Divulson D.* (Kolloid-Ztschr. 54. 340—46. März 1931. — C. 1931. I. 2552.) SCHÖNFELD.

C. de Neyman, *Ölgewinnung aus ölhaltigen Materialien*. Es wurde versucht, durch Störung des natürlichen Gleichgewichtes zwischen den mkr. kleinen Öltröpfchen u. dem Zellprotoplasma u. der Zellwand den Austritt des Öles aus den Samen u. Ölfrüchten zu erleichtern u. dadurch die Ölgewinnung unter mäßigem Druck zu ermöglichen. Das Ziel wurde erreicht 1. durch Behandeln der zerkleinerten Saat mit W.-Dampf u. 2. durch Pressen des Öles in Ggw. von A. Wird *Erdnußsaat* kurze Zeit mit W.-Dampf behandelt, so läßt sich die Hauptmenge des Öles bereits bei einem Druck von 25 Atm. gewinnen. So ergab Erdnußsaat beim Pressen (25 Atm.) nur 5% Öl, nach Vorbehandlung mit Dampf 22% Öl. Trockenes Vorerhitzen hat nicht die gleiche Wrkg., ebensowenig Behandeln mit W. bei Zimmertemp. Am günstigsten ist Vortrocknen der Saat, Dampfeinw. u. zweimaliges Pressen. Es lassen sich im ersten Preßgang bereits etwa 37% des Erdnußöles, der Rest bei der 2. Pressung unter mäßigem Druck gewinnen. Die Wrkg. des Dampfes beruht auf einer Quellung der Zellwände, Öffnung der Poren u. Verminderung des Oberflächendruckes rund um die Öltröpfchen, die sich zu größeren Tropfen vereinigen u. durch die offenen Poren austreten können. Das Verf. ist in gleicher Weise für verschiedene Ölsaaten geeignet, so für Ricinusamen, Copra, Palmkern usw. Wird Erdnußsaat mit etwa 25% A. von 80–90% vermischt, einige Zeit der Ruhe überlassen oder auf etwa 60–70° erwärmt u. dann das Gemisch bei etwa 25 Atm. gepreßt, so gelingt es, bei einem Preßgang 40–42% Öl zu gewinnen. Der A. übt offenbar die gleiche Wrkg. auf die Saat aus, wie W.-Dampf. (Chim. et Ind. 25. Sond.-Nr. 3 bis. 651–59. März 1931.)

SCHÖNFELD.

G. S. Meloy, *Beziehung zwischen Öl-, Ammoniak- und Kerngehalt in der ganzen Baumwollsaat zum Kohlenhydratgehalt der Kerne*. (Cotton Oil Press 15. 41–43. Mai 1931. — C. 1931. II. 651.)

SCHÖNFELD.

Raymond Delaby und Raymond Charonnat, *Über die Pyrolyse der pflanzlichen Öle mit beträchtlicher Acetylzahl*. (Bull. Sciences pharmacol. 38. 17–23. Jan. 1931. Paris, Fac. de Pharm. — C. 1931. I. 1037.)

LINDENBAUM.

G. S. Jamieson und R. S. Mc Kinney, *Samen und Öl von Calocarpum mammosum („Sapote oil, Mammy apple oil“)*. Die Früchte des „Sapote“-Baumes, dessen Heimat das trop. Amerika ist, finden zur Marmeladenfabrikation Anwendung. Die Samen sind reich an Amygdalin u. enthalten 57% eines bei etwa 15° erstarrenden Öles: D₂₅ 0,9105, n_D²⁵ = 1,4652, JZ. (HANUŠ) 70,2, VZ. 189,5, AZ. 12,2, Unverseifbares 1,39%, RMZ. 0,15, POLENSKE-Zahl 0,30, gesätt. Fettsäuren 30,37%, ungesätt. Fettsäuren 63,73%. Das Öl enthält 53,4% Ölsäure-, 13,1% Linolsäure-, 9,9% Palmitinsäure-, 21,9% Stearinsäureglycerid u. Spuren von Arachinsäureglycerid. (Oil Fat Ind. 8. 255–56. Juli 1931.)

SCHÖNFELD.

D. M. Biresel, *Das ätherunlösliche Bleisalz des Candelenssöles (Lumbangöles)*. (Vgl. WEST, CRUZ, C. 1930. II. 2711.) Die feste Fettsäure des Lumbangöles (dargestellt aus dem in Ä. unl. Pb-Salz, F. 104,5–105,5°) ist eine *Heptadecylsäure*, wahrscheinlich ident. mit *Daturinsäure*. Saures Na-Salz, NaO₂C₁₇H₃₃·C₁₇H₃₄O₂; erweicht bei 105° u. wird transparent bei 220°. Saures K-Salz, KO₂C₁₇H₃₃·C₁₇H₃₄O₂; l. in h. A.; die Lsg. gelatiniert beim Erkalten; erweicht bei 110°, F. 138°. Saures Rb-Salz, RbO₂C₁₇H₃₃·C₁₇H₃₄O₂, F. 120°. Ca-Salz, (C₁₇H₃₃O₂)₂Ca, F. 182–183°. Hg-Salz, Hg(C₁₇H₃₃O₂)₂, Krystalle, F. 113°. Sr-Salz, (C₁₇H₃₃O₂)₂Sr·4H₂O, F. ca. 265°. Li-Salz, C₁₇H₃₃O₂Li, F. 220°. Tl-Salz, C₁₇H₃₃O₂Tl·4H₂O. Uranylsalz, UO₂(C₁₇H₃₃O₂)₂·4H₂O, F. 104,5–105,5°. Ba-Salz, (C₁₇H₃₃O₂)₂Ba, weißes Pulver. *Heptadecylsäure* aus Lumbangöl: Nadeln, F. 57,5°. *Methylester*, F. 30°. Das Öl enthält etwa 3,79% Heptadecylsäure. (Philippine Journ. Science 45. 251–61. Juni 1931.)

SCHÖNFELD.

Gustave Hinard, *Neuere Fortschritte in der Gewinnung und Behandlung von Fischölen*. Schilderung der Vorteile der Anwendung von Zentrifugen u. Superzentrifugen bei der Gewinnung u. Reinigung von Fischleberölen. (Chim. et Ind. 25. Sonder-Nr. 3 bis. 638–40. März 1931.)

SCHÖNFELD.

I. Leimdörfer, *Umstellung in der Seifenfabrikation*. Schilderung der Vorteile der neuen Seifenherstellungsverf., insbesondere des „Marwa“-Reinigungsverf., beruhend auf dem Zusatz von Soda u. Fettsäuren in Ggw. von Lösungsm. zum Waschwasser, u. der „Polybasen“-Waschmittel (womit wohl die Triäthanolseifen gemeint sind; der Ref.), deren Wascheffekt bei gleicher Fettsäuremenge sich wie 1:1,9 verhält. (Chem.-Ztg. 55. 530. 11/7. 1931.)

SCHÖNFELD.

Victor Boulez, *Verfahren zur Seifenfabrikation unter Anwendung von Neutralfetten und Natriumcarbonat mit oder ohne Wiedergewinnung des Glycerins*. (Vgl. C. 1930. I. 2331.) Nähere Beschreibung der vom Vf. für sich beanspruchten Verf. der Kalk-

verseifung u. Umwandlung der Kalkseifen mit Na₂CO₃ in Natronseifen. (Ind. chim. Belge [2] 2. 245—49. Juni 1931.) SCHÖNFELD.

Moritz Brückner, *Theorie und Praxis der Reinigungswirkung der Seife*. (Ztschr. ges. Textilind. 34. 363—65. 376—77. 24/7. 1931.) SCHÖNFELD.

Kehren, *Perborat*. Die Perborate haben große Bedeutung als Bleichmittel erlangt, vor H₂O₂ u. Na₂O₂ haben sie den Vorzug größerer Beständigkeit u. bequemerer Anwendung. Außer als Bleichmittel benutzt man die Perborate noch als Oxydationsmittel in der Färberei der Schwefel- u. Küpenfarben, außerdem zum Aufschließen von Appreturstärken. Ihre Hauptbedeutung haben die Perborate in den Sauerstoffwaschmitteln, die rund 10% Perborat enthalten sollen. Die Wrkg. der Perborate beruht auf der Zers. zu H₂O₂ u. weiterhin zu O. Bei der Titration der Perborate mit KMnO₄ muß man, um O-Verluste zu vermeiden, k. lösen u. k. titrieren. (Ztschr. ges. Textilind. 34. 386—87. 1/7. 1931.) FRIEDEMANN.

P. E. Raaschou und **V. Ahrend Larsen**, *Eine Untersuchung über den Einfluß des Waschens, besonders mit perborathaltigen Waschmitteln, auf Baumwollstoffe*. Die Waschvers., unter Mitarbeit von **O. F. Saabye**, **Kr. Hansen**, **H. Schultz** u. **P. Mortensen**, wurden an beschmutzten u. unbeschmutzten Baumwollstoffen mit meisteils hartem W. durchgeführt. Nach der Behandlung mit Waschmitteln mit u. ohne Natriumperboratzusatz wurde die Zugfestigkeit bestimmt. Die Geschwindigkeit der Zers. des Perborats unter den Vers.-Bedingungen u. in Ggw. solcher Stoffe, deren Vork. beim prakt. Waschen denkbar ist, wurde untersucht. Die auftretende Schwächung, welche dem Perborat oder den an den Fasern anhaftenden Stoffen zuzuschreiben ist, wurde getrennt bestimmt. Auf Grund ihrer Ergebnisse führen Vff. die entweder verhältnismäßig harmlose oder unter gewissen Bedingungen schädliche Wrkg. des Perborats auf die verschiedene Geschwindigkeit der Perboratspaltung auf den Fasern zurück. Je größer die vorhandene Menge der die Perboratspaltung beschleunigenden Stoffe, wie gewisse Farbstoffe, Schmutz, metall. Katalysatoren, u. je konzentrierter die Perboratlg. ist, desto größer wird auch die Möglichkeit der Schwächung. Beschränkt wird letztere durch spaltungsverzögernde Stoffe, wie die Härtebildner des W. Vff. schließen, daß beim Waschen in harten W., voraussichtlich Perborat ohne großes Risiko verwendet werden kann, wenn das Waschmittel außer Seife u. Soda auch etwas Wasserglas, aber höchstens 3% Perborat enthält u. die gewaschenen Baumwollstoffe nachgekocht werden. (Danmarks Naturvidenskabelige Samfund. Serie A. 1927. Nr. 13. 3—28. Kopenhagen, Techn. Hochschule, Lab. f. techn. Chemie.) E. MAYER.

Ph. J. Vanderkelen, *Nachweis von polymerisierten Fettsäuren in Olein*. Künstliche Oleine werden häufig durch Polymerisation von Fischölen bis zur JZ. 90 u. Verschwinden der Dekabromide hergestellt. Zur Unterscheidung solcher Oleine von reinem Saponificatolein eignet sich, wie an anderen Unterss. gezeigt wird, die Mol.-Gew.-Best. nach RAST. (Chim. et Ind. 25. Sonder-Nr. 3bis. 648—49. März 1931.) SCHÖNFELD.

H. P. Trevithick, *Bericht des Komitees für Seifenanalyse*. Vom F. A. C. (Amerikan. Fettanalysenkommission) ausgearbeitete Einheitsmethoden zur Best. des „Unverseifbaren“ + „unverseiftes Fett“. 5g Seife werden nach Zusatz von 0,1g NaHCO₃ in 100 ccm 50%ig. A. gel. u. bei 60° über Asbest filtriert, 3-mal mit 50%ig. h. A. u. dann mit 5 ccm 95%ig. A. u. schließlich mit PAe. ausgewaschen. Auffüllen auf 160 ccm mit 50%ig. A., Schütteln (1 Min.) mit 50 ccm PAe. Die PAe.-Schicht, die ca. 40 ccm betragen muß, wird abgezogen u. die alkoh. Lsg. mindestens 6-mal mit je 50 ccm PAe. ausgeschüttelt. Die PAe.-Extrakte werden mit 15 ccm 1/10-n. NaOH + 15 ccm A. u. dann 3-mal mit je 25 ccm 10%ig. A. ausgeschüttelt. Der PAe.-Rückstand wird in 50 ccm k. PAe. gel., filtriert, verdampft u. bei 101° getrocknet. Der Trockenrückstand wird gewogen, in neutralem A. gel. u. mit 1/25-n. NaOH titriert. — Unverseifbares: 5g Probe werden mit 30 ccm 95%ig. A. + 5 ccm 50%ig. KOH 1 Stde. gekocht, mit 40 ccm A. in den Scheidetrichter umgespült, mit W. auf 80 ccm aufgefüllt u. dann mit PAe. weiter behandelt, wie oben bei der Best. des „Unverseifbaren + Unverseiften“ angegeben. (Oil Fat Ind. 8. 257—61. Juli 1931.) SCHÖNFELD.

Laszlo Auer, Ungarn, *Koagulieren oder Peptisieren von ungesättigte Kohlenstoffverbindungen enthaltenden Substanzen*. Derartige Prodd., insbesondere die Siccativöle, fetten Öle, Fettsäuren o. dgl. werden mit arom. Amin, insbesondere mit Diaminen oder Aminen mit höherem Molekulargewicht so lange erhitzt, bis die Amine von den Ausgangsstoffen aufgenommen sind. (F. P. 38 419 vom 23/4. 1930, ausg. 3/6. 1931. E. Prior. 24/4. 1929. Zus. zu F. P. 652 796; C. 1931. I. 4178.) DREWS.

Joachim Leimdörfer, Budapest, *Verfahren zur Extraktion säurefreier Öle und Fette*. (D. R. P. 525 946 Kl. 23a vom 14/8. 1928, ausg. 30/5. 1931. — C. 1930. II. 1629 [F. P. 680 129].) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Kurt Pieroh** und **Martin Luther**), *Verfahren zum Reinigen von Fetten und Mineralölen*. (Russ. P. 16 799 vom 27/12. 1927, ausg. 30/9. 1930. D. Prior. 6/7. 1926. — C. 1928. I. 438 [F. P. 626 712].) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Robert Held**, **Oppau a. Rh.**, **Hans Franzen**, Mannheim-Feudenheim und **Martin Luther**, Mannheim), *Verfahren zur Entschleimung von pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten*. durch Behandlung dieser mit organ. Sulfosäuren oder deren Salzen, dad. gek., daß man diese bei erhöhter Temp. in festem oder ungel. Zustand verwendet. — Beispiel: 100 Teile eines stark schleimbaltigen, rohen Sesamöls werden mit 0,8 Teilen β -Naphthalinsulfosäure unter kräftigem Rühren auf 160° erhitzt. Nach einigen Min. hat sich der Schleim in großen Flocken abgeschieden, die abfiltriert werden können. Es können verschiedene Sulfosäuren einzeln, nacheinander oder im Gemisch miteinander oder mit anderen Stoffen zur Anwendung kommen. Zweckmäßig wird die Entschleimung zur Schonung des Öls in einer indifferenten Atmosphäre, z. B. in einer Kohlendioxid- oder Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Die Abtrennung des abgeschiedenen Schleims kann durch Zusatz von porösen, feinpulvrigen Stoffen, z. B. Bleicherde, Kieselgur u. a., erleichtert werden. (D. R. P. 528 754 Kl. 23 a vom 12/7. 1929, ausg. 3/7. 1931.) ENGEROFF.

Paul Prutzmann und **Carl von Bibra**, Los Angeles, *Entfärbung von Ölen*. (Russ. P. 16 803 vom 20/10. 1923, ausg. 30/9. 1930. — C. 1930. II. 1629 [A. P. 1 667 984].) RICHT.

Meroy Morgan, Calcutta, Britisch-Indien, *Verdicken von pflanzlichem Öl*. Ricinusöl wird in der Wärme mit Salpetersäure behandelt, u. zwar werden 80 Teile Ricinusöl zunächst auf 110° F. (= 43,3°) erwärmt, worauf ein Teil Salpetersäure von ca. 80—85° Twaddell (= 41,2—43,1° B \acute{e} .) hinzugetropt wird, während unter Rühren die Temp. allmählich bis ca. 240° F. (= 115,5°) erhöht wird. Nach Aufhören des durch das Erhitzen hervorgerufenen Knisterns des Öles ist der Prozeß beendet u. das Öl wird abgekühlt. (E. P. 349 684 vom 18/3. 1930, ausg. 25/6. 1931.) R. HERBST.

Henkel & Cie., G. m. b. H., Düsseldorf, *Verfahren zur Verseifung von Fettsäureglyceriden mittels Alkalicarbonaten*. (D. R. P. 520 090 Kl. 23 e vom 24/3. 1928, ausg. 20/3. 1931. — C. 1931. I. 1382 [Oe. P. 119 975].) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Lothar Jackel**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Produkte mit hohem Adhäsionsvermögen aus Wollfett*, 1. bestehend aus Gemischen von Schwermetallsalzen von Wollfettsäuren u. Neutralwollfett, Wollfettalkoholen oder anderen Fett-, Öl- oder Wachsstoffen. — 2. Verf. zur Herst. dieser Prodd., dad. gek., daß man Rohwollfett mit Schwermetalloxyden oder Schwermetallsalzen umsetzt. — Z. B. verwendet man die Pb-, Mn-, Fe- u. Cr-Salze der Wollfettsäuren zur Herst. von Pflastern, Klebbändern, Kitten, Raupenleimen, Adhäsionsfetten usw. (D. R. P. 528 474 Kl. 22i vom 13/9. 1927, ausg. 27/6. 1931.) SARRE.

[russ.] **Wassilij Grigorjewitsch Rudakow**, Chemie und Analyse der Fette und Öle. Tschita: „Knishnoje Delo“ 1930. (92 S.) Rbl. 2.40.

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

E. Billot-Mornet, *Die letzten Fortschritte in der Bleiche mit Wasserstoffsperoxyd*. Die neuen Fabrikationsmethoden, namentlich die elektrolyt., gestatten die Herst. eines 30—40%ig., stabilen u. reinen H₂O₂. Hierdurch u. durch die Erkenntnis, daß sich H₂O₂-Bleichbäder am besten mit Na-Silicat stabilisieren lassen, ist die Technik der Textibleiche mit Superoxyden auf eine ganz neue Basis gestellt worden. Vf. beschreibt ausführlich die Bleichmethoden mit Wasserstoffsperoxyd allein u. in Verbindung mit der Chlorbleiche, vor allem auch der nach MOHR. Vf. geht dann in einzelnen auf die Bleiche von animal. u. Pflanzenfasern, von Baumwolle u. von Leinen ein u. beschreibt Verf. u. Apparatur bei den einzelnen Faser- u. Gewebearten. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 9. 745—53. Juli 1931.) FRIEDEM.

A. K. Scribner, *Flüssiges Schwefeldioxyd — das Antichlor*. Vf. beschreibt die Chemikalien, die als Antichlor oder zum Ansäuern der Bleichflotten im Gebrauch sind,

so: fl. SO₂, NaHSO₃ im Pulver oder in Lsg., Na₂S₂O₃, SO₂H₂ u. HCl. Dann geht Vf. auf die chem. Wrkg. der SO₂ im Bleichbad ein u. beschreibt die Anwendung der fl. Säure im prakt. Bleichereibetrieb. (Amer. Dyestuff Reporter 20. 457—61. 20/7. 1931.) FRIEDE.

Andrew J. Kelly, *Türkischrotöl in der Naß-Appretur*. Die wertvollen Eigg. des Türkischrotöls als Weichmachungsmittel u. Appreturöl werden erörtert, ebenso seine neueren Anwendungsgebiete zur Dispergierung von Lösungsmm. u. Mineralölen. Rezepte für die Anwendung von Türkischrotöl in der Wäscherei, Färberei u. Appretur werden gegeben u. die einschlägigen Maschinen beschrieben. (Cotton 95. 831—33. Juli 1931.) FRIEDEMANN.

A. Edelmann, *Wasserdichtmachen von Geweben mit fettsaurer Tonerde nach dem Einbadverfahren*. Zum Wasserdichtmachen von Geweben verwendet man seit langem fettsaures Aluminium, das man durch gegenseitige Umsetzung von Seife u. Al-Salz erhält. Man arbeitet entweder nacheinander mit einem Seifen- u. einem Al-Salz-Bad (Zweibadverf.) oder mit einer Mischung von Seife u. Al-Salz, die durch ein Schutzkolloid, Leim, vor dem Ausflocken geschützt wird. (Einbadverf.) Dem früher gebräuchlichen Alaun ist das *Al-Formiat* weit vorzuziehen, da es keine schädliche Säure abspaltet. (Ztschr. ges. Textilind. 34. 433—34. 29/7. 1931.) FRIEDEMANN.

—, *Kunstseideketten und ihr Schlichten*. Die gebräuchlichsten Schlichten sind besprochen, näher behandelt Stärke- u. Ölschlichten. Wie bei Ölschlichten die Oxydation wirken kann, wird erörtert. Die verschiedenen Arten des Aufbringens der Schlichte werden erläutert. (Silk. Journ. Rayon World 7. No. 84. 37—38. 20/5. 1931.) SÜVERN.

George I. Putnam, *Die Entfernung des Öls: ein großes Problem beim Abkochen von kunstseidenen Strickwaren*. Die sehr wechselnde Ölung der Kunstseide, teils mit Mineralöl, teils mit Pflanzenölen, macht die Reinigung schwierig. Mit einer Mischung von Seife u. einem Fettlöser, wie Terpentin oder Hexalin, wird man aber immer schmutz- u. ölfreie Kunstseide bekommen. Mitunter ist ein Zusatz von Trinatriumphosphat nützlich. (Textile World 79. 1654. 11/4. 1931.) FRIEDEMANN.

Benno Schmidt, *Die Ramie und ihre Verarbeitung*. Anbau, Eigg., Verarbeitung u. Verwertung der Ramiefaser. (Ztschr. ges. Textilind. 34. 429—30. 29/7. 1931.) FRDM.

G. Mezzadrolì und **E. Varetton**, *Wirkung der ultrakurzen elektromagnetischen Wellen, $\lambda = 2-3$ m, auf die Seidenraupen*. I. (Vgl. C. 1931. I. 2350.) Unter geeigneten Bedingungen hat die Bestrahlung im gesamten Lebenszyklus der Raupen eine raschere u. stärkere Entw. zur Folge. (Atti R. Accad. Lincei [Roma] Rend. [6] 12. 173—76. 1930.) KRÜGER.

G. Mezzadrolì und **E. Varetton**, *Wirkung der ultrakurzen elektromagnetischen Wellen, $\lambda = 2-3$ m, auf die Seidenraupen*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Bestrahlungsbehandlung setzt am besten gleich nach der Geburt ein. Bei den neugeborenen Raupen ist aber die früher angewandte Bestrahlung zu stark; es muß entweder die Bestrahlungsdauer oder besser die Intensität herabgesetzt werden. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 12. 242—45. 1930.) KRÜGER.

Herbert C. Roberts, *Vorweiche verbessert die Windefähigkeit von Kantonseide*. Beim Abwinden von Kokons auf Stränge pflegen die Seidenerzeuger die Kokons einer Behandlung in W. von nahezu 100° zu unterwerfen, um sie besser windbar zu machen. Wenn das erweichte Sericin aber auf der Haspel wieder hart wird, so treten Flecke u. Druckstellen auf. Um diese zu vermeiden, gibt der Verarbeiter der *Kantonseide* vorteilhaft vor dem eigentlichen Erweichungsbad ein Vorbad, das pro 106 lbs Seide ca. 360 l W. u. rund 2 l eines sulfonierten Oliven- oder Ricinusöls enthält, das mit KOH völlig neutralisiert ist. Temp. des Bades 35°. (Textile World 80. 41—78. 4/7. 1931.) FRIEDE.

Wislicenus, *Neue Wege der stofflichen Holznutzung und Holzforstung*. (Ztschr. Dtsch. Technik [russ.: Gernanskaja Technika] 10. 41—44. 1931. — C. 1930. II. 3663.) SCHÖNFELD.

Merle B. Shaw, **George W. Bicking** und **Martin J. O'Leary**, *Die Eignung von Phormium tenax (neuseeländischer Flachs) zur Papierherstellung*. Vor dem chem. Aufschluß ist der Flachs gründlich mechan. zu reinigen, am besten in üblicher Weise zu schwingen. Man kocht ihn dann entweder nach dem Sodaverf. oder in zwei Stufen mit Na-Sulfit u. mit NaOH. Der erhaltene Stoff ist für Pack- u. Schreibpapiere gut geeignet. (Bureau Standards Journ. Res. 6. 411—20. März 1931.) FRIEDEMANN.

R. H. Doughty, *Die Beziehungen zwischen Blatteigenschaften und Fasereigenschaften im Papier*. Festigkeit u. andere Eigg. eines Papierblattes hängen von den angewandten Materialien u. von der Struktur des Blattes ab, welch letztere wieder durch die Materialeigg. beeinflusst wird. Genaue Messung dieser Eigg. ist daher erstes Er-

fordernis. Zur Kennzeichnung der Papiereigg. wurde die Reißfestigkeit gewählt, weil hier einfache Zugkräfte wirksam sind. Als wichtigste Konstante des Papiers wurde die Dichtigkeit, der feste Faseranteil pro Volumen, erkannt. Es wurde gefunden, daß die Festigkeit regelmäßig mit dem Trockenfasergeh. zunimmt u. daß Mahlung u. Trocknung im entgegengesetzten Sinne die Festigkeit beeinflussen. Die Mahlung verläuft in zwei Stufen; nur während der ersten nimmt die Festigkeit zu. Berstdruck u. Falzfestigkeit sind vom Trockenfasergeh. in gleicher Weise abhängig wie von Mahldauer u. Mahlungsgrad. Vf. belegt seine Hypothesen durch mathemat. Ableitungen u. Kurven. (Paper Trade Journ. **93**. Nr. 2. 39—44. 9/7. 1931.) FRIEDEMANN.

Raymond Fournier, *Über das Leimen von Papieren*. Vf. beschreibt die Herstell.-Verf. von Harzseifen nach DELTHIRNA, KULDKEPP, ARLEDTER u. a., das Bleichen der Harze u. das Reinigen des Gebrauchswassers. Die Harzseifen müssen freies Harz enthalten. (Papeterie **53**. 618—25. 678—86. 10/6. 1931.) H. SCHMIDT.

Fred Grove-Palmer, *Harz und Harzleim*. Überblick über das Gesamtgebiet der Harze u. Harzleime. Vf. beschreibt Natur u. Herkunft der Harze für Papierleime, erwähnt die unangenehme Anwesenheit von alkaliunl., chem. undefinierten *Resenen* im Harz, und gibt Rezepte für neutrale und saure (freiharzhaltige) Leime. Dann behandelt Vf. die Harzleimanalyse, sowie Bewertung u. Probenahme bei Harz. (Paper-Maker **82**. Nr. 1. Suppl. VII—X. 1/7. 1931.) FRIEDEMANN.

Gösta A. Hall, *Einige wichtige technische Neuerungen in der schwedischen Cellulose-industrie*. (Bull. Inst. Pin **1930**. 257—64. 278—84. **1931**. 9—16. — C. **1931**. I. 2138.) H. SCHMIDT.

Léon Delange, *Die Cellulosederivate und ihre Anwendungen in Belgien*. Überblick über die Entw. der Industrien der Celluloseester in Belgien. (Chim. et Ind. **25**. Sond.-Nr. 3 bis. 141—62. März 1931.) KRÜGER.

Hanns Schmidt, *Dialysatoren zum Reinigen von Larve. Die Ceriniapparatur*. Vf. beschreibt den Aufbau u. die Wirkungsweise der Apparate. (Chem. Apparatur **18**. 145—48. 10/7. 1931.) H. SCHMIDT.

—, *Herstellung der Lösung von Kupferammoniakcellulose*. Genaue Beschreibung der 3 üblichen Verf.: 1. Cu-Ammoniaklsg. aus metall. Cu, 2. dass. aus Cu-Sulfat oder -carbonat, 3. Lösen eines Gemisches von Cu(OH)₂ u. Cellulose. (Rev. univ. Soies et Soies artif. **6**. 775—81. Mai 1931.) H. SCHMIDT.

—, *Einige Abänderungen in der Fabrikation der Viscose*. Übersicht über neuere Arbeitsweisen in der Viscoseindustrie. (Rev. univ. Soies et Soies artif. **6**. 943—49. Juni 1931.) FRIEDEMANN.

A. Bahls, *Die Herstellung von Platten- und Blattcelluloid*. Es werden die mechan. Verf. zur Herst. polierter Platten aus Blöcken beschrieben. (Kunststoffe **21**. 147—50. Juli 1931.) H. SCHMIDT.

W. Acker, *Die Kunstlederherstellung im Spiegel der Patentliteratur*. Eine Übersicht der älteren deutschen Patente. (Nitrocellulose **2**. 131—33. Juli 1931.) H. SCHMIDT.

P. Manochin, *Die Grundtypen von Kunstleder und Ledersurrogaten*. Die verschiedenen Arten des Kunstleders teilt der Vf. je nach dem Ausgangsmaterial in 3 Gruppen ein. Die Eigg. des Kunstleders dieser 3 Gruppen sowie der gebräuchlichen Klebemittel werden angeführt u. erörtert. Die Eigg. u. die Anforderungen, die an das Kunstleder für verschiedene Verwendungszwecke zu stellen sind, werden besprochen. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewenoi Promyschlenosti i Torgowli] **1931**. 25—28. Jan. 1931.) KEIGUELOUKIS.

—, *Die Verwendung des Pulfrichschen Photometers bei der Prüfung der Textilien auf die Stärke des Glanzes*. (Rev. univ. Soies et Soies artif. **6**. 869—73. Mai 1931. — C. **1931**. II. 935.) FRIEDEMANN.

Paul Dezaux, Frankreich, *Herstellung gummierter Garne*. Bisher war es üblich, die fertigen Garne mit *Kautschuk* u. dgl. zu überziehen. Will man eine tiefgehende Imprägnierung erzielen, so geht man nicht von den fertigen Garnen aus, sondern behandelt die Einzelfäden mit *Kautschuk*, *Latexlg.* u. dgl. u. dreht sie erst dann zu Garnen oder Schnüren zusammen. — Eine für das Verf. geeignete Apparatur ist kurz beschrieben. (F. P. **701 484** vom 1/9. 1930, ausg. 17/3. 1931.) BEIERSDORF.

Edmond Deconclois, Frankreich, *Undurchlässigmachen von Geweben*. Man überzieht die Gewebe mit einer *Latexlg.*, welcher man zur Erzielung bestimmter Effekte (Verwendung als Kunstleder, Damastersatz u. dgl.) die verschiedensten Stoffe, wie Farbpulver, Lackfarben, Metallpulver, Öle, Harze, Wachse, Paraffin, Stärke, Gelatine,

Albumine, Casein usw. zusetzen kann. Zum Schluß kann noch ein Lacküberzug folgen. (F. P. 698 691 vom 7/10. 1929, ausg. 3/2. 1931.) BEIERSDORF.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Gasundurchlässiges Gewebe*. Das Gewebe wird zunächst mit einer Kautschukmasse überzogen, hierauf ein Bindemittel (Gelatine, Leim) aufgebracht, worauf ein Überzug aus einer Mischung von *Viscose*, *Latex* u. *Glycerin* folgt. Hierauf wird getrocknet u. die Cellulose mittels eines sauren Gases, vorzugsweise SO_2 , bei gewöhnlicher Temp. regeneriert. Das saure Gas wird dann durch Hindurchstreichenlassen von Luft entfernt u. die letzten Reste mittels NH_3 neutralisiert. (E. P. 350 358 vom 3/10. 1930, ausg. 9/7. 1931. A. Prior. 3/10. 1929.) BEIERSDORF.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: **William C. Geer**, Akron, Ohio, *Gasundurchlässiges Material für Ballons oder Luftschiffe*. Sehr dünne Metallfolie (Al, Sn oder Legierungen derselben) wird mit Hilfe eines Bindemittels mit einer verstärkenden Schicht eines geeigneten biegsamen Materials, wie Gewebe, Papier, Kautschuk oder Leder vereinigt. Als Bindemittel eignet sich besonders ein Präparat, welches aus Rohkautschuk durch Einw. von Sulfoverb. der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{SO}_2-\text{X}$ in der Hitze erhalten wird, wobei R ein organ. Radikal oder eine Hydroxylgruppe u. X eine Hydroxylgruppe oder Chlor bedeutet. (A. P. 1 801 666 vom 26/6. 1925, ausg. 21/4. 1931.) BEIERSDORF.

Isadore M. Jacobsohn, Chicago (Illinois) u. **Starr Truscott**, Birmingham (Ohio), *Gewebe für die Gaszellen von Luftschiffen u. dgl.* Gewebe wird mit *Kautschuk* imprägniert, ein Bindemittel (Leim, Gelatine) aufgebracht, hierauf eine Lsg. eines Cellulosederiv., z. B. *Viscose*, aufgesprüht u. die Cellulose durch Einbringen in ein Bad von Natriumbisulfid regeneriert. Hierauf wird das Gewebe gewaschen, in eine wss. Lsg. von Glycerin gebracht, um es geschmeidig zu machen u. schließlich mit einem wasserabstoßenden Überzug versehen. (A. P. 1 788 394 vom 6/3. 1925, ausg. 13/1. 1931.) BEIERSDORF.

Luftschiffbau Zeppelin G. m. b. H., Friedrichshafen a. B., und **Hans Strobl**, Berlin-Tempelhof, *Verfahren zur Herstellung eines gasdichten Stoffes, insbesondere Ballonstoffes, aus imprägniertem Gewebe* nach dem Patent 483 484, 1. dad. gek., daß auf die gasdicht imprägnierte Seite von vornherein oder nachträglich eine Schicht aus Faserstoffen aufgebracht wird. — 2. dad. gek., daß die Faserschicht in Form eines Gewebes aufgebracht wird. (D. R. P. 529277 Kl. 62a vom 24/6. 1930, ausg. 10/7. 1931. Zus. zu D. R. P. 483 484; C. 1930. I. 459.) BEIERSDORF.

Soc. d'Exploitation des Procédés Escaich, Frankreich, *Herstellung von Appreturen und Schlichten*. Man erhält eine sehr lange haltbare Lsg. der zum Appretieren u. Schlichten verwendeten Stoffe, wie Stärke, Dextrin, Gummi, Harze, Gelatine, Albumine, wenn man die betreffenden Stoffe k. in einer konz. Lsg. einer organ. Säure, z. B. Ameisensäure, löst. (F. P. 702 734 vom 20/12. 1929, ausg. 15/4. 1931.) BEIERSDORF.

General Aniline Works Inc., New York, übert. von: **Wilhelm Pfaffendorf**, Hoechst a. M., *Entfetten von Textilstoffen*. (A. P. 1 780 885 vom 26/5. 1927, ausg. 4/11. 1930. D. Prior. 14/6. 1926. — C. 1928. II. 1732 [Aust. P. 7776/1927].) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Ölen von Textilien*. Man verwendet Kondensationsprodd. von Oxalkylaminen, bei denen eine oder mehrere Oxalkylgruppen an eine oder mehrere organ. Gruppen gebunden sind, welche gegebenenfalls noch andere Radikale enthalten können, mit organ. Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder Sulfo-carbonsäuren mit höherem Mol.-Gew. Geeignete Amine sind u. a. *Mono-, Di- oder Triäthanolamin, Propanolamine, Oxäthylamin, Cyclohexyldiäthanolamin, Monoäthanoläthylentetramin*, dessen Säureamide, das *Oxyäthylmorpholin* u. die Kondensationsprodd. dieser Amine mit Aldehyden. Als Säurekomponente kommen in Frage; *Fettsäuren, Oxyfettsäuren, hochmolekulare Fettsäuren, aromat. Carbonsäuren, Naphthensäuren, die Sulfonierungsprodd. dieser Säuren, Sulfonsäuren aus Braunkohlenteerölen* oder aus *KW-stoffen des Petroleums, Sulfonsäuren der Benzol-, Naphthalin-, der hydroaromat. oder heterocycl. Reihe*. So kann man z. B. das Kondensationsprod. von *Monooxyäthylamin* bzw. *Monoäthoxyäthylentetramin* mit *Ölsäure* oder von *Trioxyäthylamin* mit *Ölsäure* bzw. *Sulfoölsäure* verwenden. (F. P. 705 405 vom 13/11. 1930, ausg. 8/6. 1931. D. Prior. 18/11. 1929.) DREWS.

Bernard Loewe, Italien, *Verfahren zum Abhaspeln von Seidenkokons in kaltem Wasser* unter Behandlung in einer Anzahl von Bädern, von denen mindestens das letzte eine Alkalilsg. enthält, dad. gek., daß der Behandlung mit Ätzalkali eine solche mit einer schwachen Lsg. von NH_4OH oder Basen mit oder ohne Zusatz organ. oder anorgan. Salze, insbesondere von Na- oder NH_4 -Salzen vorangeht, u. daß danach in W. von

30° abgehaspelt wird. (F. P. 698 531 vom 10/6. 1930, ausg. 31/1. 1931. D. Prior. 10/6. 1929.) ENGEROFF.

Erich Böhm, Wien, *Verfahren zum Beizen von Haar, um es walkfähig zu machen.* (D. R. P. 527 012 Kl. 29 b vom 26/2. 1927, ausg. 12/6. 1931. Oe. Prior. 9/2. 1927. — C. 1930. II. 3221 [Oe. P. 118 442].) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Imprägnier- und Überzugsmittel* für poröse oder rauhe Stoffe, wie Holz, Leder, Papier, Textilien u. dgl., bestehend aus den viscosen oder festen *Polymerisationsprodd. von Alkylenoxyden* oder aus Lsgg. oder Emulsionen derselben, denen evtl. andere Imprägnier- oder porenfüllende Mittel, wie Wachse, Harze, Cellulosederiv., Aldehydkondensationsprodd., Glyptale oder andere künstliche Harze, zugesetzt worden sind. — 100 Teile einer 30%ig. Bakelit-harzlg. werden mit 20 Teilen einer 30%ig. Lsg. eines festen *Äthylenoxydpolymerisationsprodd.* (F. 52°) gemischt, u. damit wird Papier getränkt u. gehärtet. In gleicher Weise kann auch ein *Propylenoxydpolymerisationsprodd.* benützt werden. (E. P. 349 638 vom 3/3. 1930, ausg. 25/6. 1931.) M. F. MÜLLER.

Manufacture de Machines Auxiliaires pour l'Electricité & l'Industrie S. A., Paris, *Verfahren und Vorrichtung zum Imprägnieren von Holz, Faserstoffen, Papier, Pappe mit Kunstharzen*, wobei die Gegenstände zuerst getrocknet, sodann imprägniert u. nach Verdunstung des Lösungsm. die Kunstharze polymerisiert werden, dad. gek., daß die bei erhöhter Temp. vorzunehmenden Maßnahmen (Trocknung u. Polymerisation in einem heizbaren Autoklaven) u. die bei niederer oder mittlerer Temp. vorzunehmenden Maßnahmen (Imprägnierung u. Verdampfung des Lösungsm.) in einem zweiten für die Durchführung eines Gasstromes von beliebiger Geschwindigkeit u. Temp. eingerichteten Autoklaven ausgeführt werden. Die Lösungsmm. können durch Warmluftströme u. darauffolgende Anwendung von Unterdruck verdampft werden (hierzu vgl. auch E. P. 329 066; C. 1930. II. 1642). (D. R. P. 527 196 Kl. 38 h vom 20/3. 1927, ausg. 15/6. 1931. Blg. Prior. 3/3. 1927.) GRÄGER.

Jan Krygier und Konstanty Markozow, Polen, *Undurchlässiges Papier und Pappe*. Das Papier oder die Pappe werden mit Blut getränkt, getrocknet u. der Einw. von CH₂O-Dampf ausgesetzt oder mit CH₂O benetzt. (Poln. P. 11 678 vom 14/8. 1928, ausg. 20/5. 1930.) SCHÖNFELD.

Samuel W. Weis und Marino Gentile, Chicago, *Behälter aus Papierstoff*. Der Behälter wird wasserdicht gemacht durch Aufbringen einer dicken Schicht aus tier. oder pflanzlichem Leim, die nach dem Trocknen mit einer dünnen Schicht Celluloseesterlack mit Weichmachungsmitteln wie Glycerin, Trikresylphosphat überdeckt wird. (A. P. 1 804 555 vom 20/10. 1928, ausg. 12/5. 1931.) BRAUNS.

Samuel W. Weis und George Pick, übert. von: **Marino Gentile**, Chicago, *Verfahren zur Herstellung von widerstandsfähigen Gelatine-, Casein-, Albumin- u. dgl. Folien bzw. Formkörpern*. Die Folien oder Formkörper werden beiderseits mit einem Nitrocelluloselack überzogen, der bis höchstens 80% des Gewichtes des trockenen Nitrocelluloselacküberzuges an Weichmachungsmitteln, wie Ricinusöl, Dibutylphthalat, Trikresylphosphat o. dgl. enthält. Derartige Prodd. sind wasserfest, widerstandsfähig u. bilden in Folienform u. a. ein hygien. Verpackungsmaterial. (A. P. 1 804 556 vom 26/6. 1929, ausg. 12/5. 1931.) BRAUNS.

Erik Ludvig Rinman, Djursholm, *Trockne Destillation der alkalisierten Ablaugen der Natroncellulosefabrikation.* (Holl. P. 17 597 vom 4/6. 1924, ausg. 15/6. 1928. Schwed. Prior. 6/6. 1923. — C. 1924. II. 2693 [E. P. 217 235].) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Leuchs**, Wuppertal-Elberfeld und **Eduard Dörr**, Wuppertal-Sonnborn), *Herstellung von gemischten Äthern kolloidaler Kohlenhydrate.* (D. R. P. 522 171 Kl. 12 o vom 7/11. 1928, ausg. 31/3. 1931. — C. 1931. I. 1857 [E. P. 326 865].) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Franz Becker**, Dessau), *Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure-Fettsäure-Mischestern der Cellulose oder ihrer Umwandlungsprodukte* in einem Arbeitsgange, dad. gek., daß man die Salpetersäure in verhältnismäßig geringer Menge erst nach dem Eintragen des Cellulosematerials in die Acylierungsmischung, in einem mehr oder weniger fortgeschrittenen Stadium der Veresterung mit der Fettsäure, zugibt. (D. R. P. 529 191 Kl. 12 o vom 16/1. 1927, ausg. 11/7. 1931.) ENGEROFF.

Deutsche Celluloid-Fabrik, Eilenburg (Erfinder: **Adolf Weihe**, Eilenburg, **Otto Leuchs** und **Eduard Dörr**, Wuppertal-Sonnborn), *Verfahren zur Darstellung von Celluloseäthernitrat*en, dad. gek., daß man auf Celluloseäther, die auf C₆H₁₀O₅ wenigstens

zwei Alkoxygruppen u. außerdem freie Hydroxylgruppen enthalten, fertiggebildete oder im Reaktionsgemisch sich bildende Diacetyl-o-salpetersäure in Ggw. von wasserentziehenden Mitteln, wie Essigsäureanhydrid, einwirken läßt. (D. R. P. 528 147 Kl. 12o vom 26/3. 1929, ausg. 25/6. 1931. F. PP. 692 603 u. 692 604 vom 24/3. 1930, ausg. 7/11. 1930. D. Prior. 25/3. 1929.)

ENGEROFF.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Darstellung eines Cellulosederivates* durch Einw. von *Chloräthylpiperidin* (I), $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NC}_5\text{H}_{10}$. — Z. B. imprägniert man Zellstoff mit 25%ig. NaOH, preßt nach 5 Stdn. ab u. übergießt mit einer Lsg. von I in Aceton; die M. wird 5 Stdn. bei 40—60° verrührt u. dann mit W. gewaschen. Das Prod. ist in den üblichen Lösungsmm. l. u. hat Affinität zu sauren Farbstoffen. (Schwz. P. 145 053 vom 31/8. 1928, ausg. 16/4. 1931. Zus. zu Schwz. P. 141 556; C. 1931. I. 873.)

ALTPETER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Darstellung eines Cellulosederivates*. Hierzu vgl. F. P. 687 301; C. 1930. II. 2979. Nachzutragen ist, daß durch Umsetzung von *Cyanurchlorid*, *Alkalicellulose* u. *Anilin* ein Prod. erhalten wird, das sich mit bas. Farbstoffen, auch nach Kochen mit W., färben läßt u. als Rohstoff zur Herst. von Textilfasern brauchbar ist. (Schwz. P. 145 054 vom 27/7. 1929, ausg. 16/4. 1931. Zus. zu Schwz. P. 142 175; C. 1931. I. 4205.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Schmidt**, Wiesdorf), *Verfahren zur Herstellung von Lösungen aus Kupferoxydammoniakcellulose*. (D. R. P. 524 218 Kl. 29b vom 8/10. 1927, ausg. 4/5. 1931. — C. 1929. II. 1755 [F. P. 659 783].)

ENGEROFF.

Erste Oesterreichische Glanzstoff-Fabrik Akt.-Ges., St. Pölten, *Verfahren zur Aufrechterhaltung der Zusammensetzung von magnesiumsulfathaltigen Viscosefällbädern*. (Jugoslaw. P. 6471 vom 14/12. 1928, ausg. 1/11. 1929. D. Prior. 15/12. 1927. — C. 1930. I. 463 [F. P. 665 645].)

SCHÖNFELD.

Oscar Kohorn & Co. und Alwin Jäger, Chemnitz, Sa., *Verfahren zur Herstellung künstlicher Gebilde aus Viscoselösungen*. (D. R. P. 519 754 Kl. 29b vom 27/11. 1927, ausg. 4/3. 1931. — C. 1929. II. 2130 [F. P. 658 993].)

ENGEROFF.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Viscoseseide*, wobei die frisch gesponnenen Fäden in ungespanntem Zustand ausgewaschen, nachbehandelt u. ungespannt getrocknet werden. Man verwendet Fällbäder, die H_2SO_4 , ZnSO_4 u. nicht weniger als 230 g Na_2SO_4 im Liter enthalten. (F. P. 698 413 vom 5/7. 1930, ausg. 30/1. 1931. D. Prior. 15/7. 1929.)

ENGEROFF.

Courtaulds Ltd., England, *Gefärbte Kunstfäden aus Viscose*. Man verspinn eine Viscoselsg., die ein oder mehrere in Viscose unl. Fl. tier., pflanzlichen oder mineral. Ursprungs enthält, in welchen Farbstoffe gel. sind. Man fügt z. B. zur Lsg. hochsd. Petroleum u. einen darin l. Farbstoff. (F. P. 700 452 vom 12/8. 1930, ausg. 2/3. 1931. E. Prior. 2/11. 1929.)

ENGEROFF.

Glanzstoff-Courtaulds G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Kunstseide nach dem Zentrifugenspinneverfahren* mit erhöhter Abzugsgeschwindigkeit. Man fügt zur Viscoselsg. *Türkischrotöl* oder andere sulfurierte fette Öle u. bewerkstelligt die Nachbehandlung u. das Trocknen der Fäden in Spinnkuchenform. (F. P. 705 550 vom 14/11. 1930, ausg. 9/6. 1931. D. Prior. 24/1. 1930.)

ENGEROFF.

Comp. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Plastische, Faserstoff enthaltende Massen*. (F. P. 38 004 vom 10/2. 1930, ausg. 3/3. 1931. E. Prior. 11/2. 1929. Zus. zu F. P. 669 347; C. 1930. I. 777. — C. 1930. II. 3877 [E. P. 329 273].)

M. F. MÜLLER.

William Hooper Evans, Bridgeport, Connecticut, *Material für Ventilations-schläuche für Bergwerke*. Zum Schutz gegen den Befall von Pilzen oder Schwämmen wird das für die Schläuche zu verwendende grobe Baumwoll-, Jute- oder Wollgewebe zunächst getrocknet, dann mit einer Lsg. eines fungiciden Stoffes, wie *Dinitrophenol* oder *Natriumformiat* getränkt, wieder getrocknet u. mit Holzteeröl oder Paraffin imprägniert. Um die nötige Undurchlässigkeit für Luft u. Feuchtigkeit zu erzielen, erfolgt schließlich noch ein Überzug mittels einer Lsg. von Schießbaumwolle oder Kautschuk. (A. P. 1 775 488 vom 2/7. 1927, ausg. 9/9. 1930.)

BEIERSDORF.

Heinz Busse, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Preßkörpern aus dem Gemisch eines Eiweißstoffes und eines Gerbmittels*, dad. gek., daß nach bekannten Verff. plastifizierter Eiweißstoff, wie *Casein*, in pulverförmigem Zustand mit Gerbmitteln vermischt u. das Gemisch in üblicher Weise unter Druck u. Hitze geformt wird. — Z. B. pulvert man plastifiziertes *Casein*, das etwa 10% flüchtige Stoffe, z. B. Gelatiniermittel ent-

hält, mischt es mit 3% *Paraformaldehyd* u. formt das Gemisch unter Druck u. Hitze. (D. R. P. 523 947 Kl. 39b vom 29/2. 1928, ausg. 30/4. 1931.) SARRE.

Soc. Nobel Française, Paris, *Plastische Massen aus Casein*. (Dän. P. 39 270 vom 24/8. 1927, ausg. 17/9. 1928. F. Prior. 2/11. 1926. — C. 1928. I. 135 [E. P. 276 542].) DREWS.

S. R. Trotman and E. R. Trotman, *Artificial silks*. Philadelphia: Lippincott 1931. (283 S.) 8°. \$ 7.50.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

W. Fuchs, *Unsere Kenntnisse über die Huminsäure als Ausgangssubstanz der Humuskohlen*. (Vgl. C. 1931. I. 3416.) Aus dem Verh. der Huminsäuren gegen Ag-Salze und Br wird geschlossen, daß sie Oxycarbonsäuren sind, die dehydrierbaren, sowie durch Br substituierbaren H enthalten u. deren Mol. cyclische Bausteine besitzen muß. Die Huminsäuren verschiedener Kohlen dürften zumindest in einzelnen konstitutionellen Eigg. verschieden sein. (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 9. 171—76. 1930.) BÖRNST.

W. Fuchs, *Unsere derzeitige Kenntnis von der chemischen Natur der Huminsäure, des Hauptbestandteiles der Braunkohle*. Durch die Anwendung von Gruppenreagentien kommt Vf. zu dem Schlusse, daß die Huminsäure $4\text{CO}_2\text{H}$ -, 4OH -, eine $\text{CH}_2\text{-CO}$ - u. eine CO-Gruppe enthält u. insgesamt die Mol.-Formel $\text{C}_{66}\text{H}_{120}\text{O}_{30}$ besitzt. Zur Erklärung des Vertorfungsvorganges nimmt er an, daß weniger die Tätigkeit von Bakterien dem Verschwinden der älteren Pflanzenteile zugrunde liegt, als die zersetzende Einw. von Fermenten, die in den jüngeren Pflanzen vorhanden sind u. die l. oder wenigstens hydrolysierbaren Bestandteile der älteren aufzehren. (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 9. 176—81. 1930.) BÖRNSTEIN.

Wilhelm Stengel, *Oxydation von Kasseler Huminsäure durch schwachalkalische NaOCl-Lösung*. Der oxydative Abbau von Kasseler Huminsäure durch schwach alkal. NaOCl-Lsg. bei 0—3° führte zu einer in Ä. l. Abbaustufe in einer Höchstausbeute von ca. 60%. Durch Methylierung wurden daraus hauptsächlich zähfl. Ester erhalten. (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 9. 125—29. 1930.) BÖRNSTEIN.

R. Lieske und E. Hofmann, *Untersuchungen über den Bacteriengehalt der Erde in großen Tiefen*. Vff. untersuchten in Kohlenbergwerken bis auf eine Tiefe von 1089 m hinab Kohle u. Gestein unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln auf Bakterien. Ein Teil der Kohlenproben erwies sich als steril, in den übrigen ließen sich — u. zwar fast aus allen Flözen — grampositive sporenbildende Formen, 1,2—4 μ lange u. 0,85—1 μ dicke Stäbchen der Subtilisgruppe u. Kokken von etwa 0,8—1,2 μ Durchmesser nachweisen. Im Hangenden u. Liegenden der Flöze fanden sich gleiche oder ähnliche Bakterien, das entfernter liegende Gestein war davon frei. Es ist wahrscheinlich, daß auch noch tiefer Bakterien vorkommen soweit die dort herrschenden Temp. (etwa bis 70°) das erlauben. (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 9. 21—27. 1930.) BÖRNST.

R. Lieske, *Über die in der Kohle lebenden Bakterien und einige ihrer Eigenschaften*. Bei der Unters. der in Steinkohlen u. in Braunkohlen vorkommenden, unter verschiedenen Bakterienarten ließen sich die von GALLE beschriebenen Bakterien, die CH_4 bilden, nicht auffinden, nur solche Arten, die H_2 erzeugen. Tierversuche mit in Stein- u. Braunkohle am meisten verbreiteten Bakterienarten ergaben, daß sie nicht krankheitserzeugend wirken. (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 9. 27—29. 1930.) BÖRNST.

R. Lieske, *Über das Vorkommen von Bakterien in der Steinkohle*. Vf. stellt die Frage auf, wo die in Kohlenlagern vorhandenen Bakterien herkommen; die Annahme, daß sie sich seit früheren geolog. Epochen im ruhenden Zustande erhalten haben, ist sehr unwahrscheinlich. Aber daß sie bei dem geringen W.-Gehalt der Steinkohle von 1,5—2,0% bestehen können, ließ sich nachweisen. (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 9. 30—34. 1930.) BÖRNSTEIN.

R. Lieske, *Über die Beeinflussung von Kohlen durch thermophile Bakterien*. Verss. mit thermophilen Bakterien u. Braunkohlen bei 55° im N-Strom, die 6 Wochen lang fortgesetzt wurden, zeigten, daß hierbei CO_2 aus den Braunkohlen entwickelt wurde. Danach fand sich im Kulturgefäße eine neue, bisher unbekannte Bakterienart in großer Menge, die spezifisch dem Wachstum auf Kohlen angepaßt scheint. Gärnde Zuckerlösungen gaben bei hoher Temp. auf Zusatz von Braun- resp. Steinkohlen lebhafte Gasbildung von CO_2 , N u. H_2 , die nicht aus der Kohle, sondern anscheinend durch einen von ihr katalyt. beeinflussten Gärungsprozeß entstanden sein dürften. (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 9. 35—40. 1930.) BÖRNSTEIN.

R. Lieske, *Bemerkungen zur Theorie der Entstehung der Kohlen*. Polemik gegen die, seine früheren Angaben über das Verh. der Cellulose bei der Verkohlung kritisierende Arbeit von POTONIE u. BENADE (vgl. C. 1929. II. 242). (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 9. 291—94. 1930.) BÖRNSTEIN.

Helmut Pichler, *Kohle als Rohstoffquelle*. (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 9. 734—37. 1930.) BÖRNSTEIN.

Franz Fischer, *Die Ruhrkohle als chemischer Rohstoff*. (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 9. 724—30. 1930.) BÖRNSTEIN.

D. J. Demorest, *Die Verkokung der Kohlen*. Über den Mechanismus der Verkokung u. die Natur des Kokses. (Fuels and Furnaces 9. 555—58. 606. Mai 1931.) BÖRNSTEIN.

Howard T. Wright, *Hoch-Tief-Temperaturverkokung*. Betriebsergebnisse eines Kohlenhalbwassergasgenerators mit Halbkoksgewinnung. (Gas Journ. 195. 32—34. 1/7. 1931.) SCHUSTER.

E. Bauman, *Verkoken der Lissitschaner Kohlen*. Erörterung der techn. Möglichkeiten der Verkokung der Kohlen des Lissitschaner Bezirks. (Z. an. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 8. 597—606. 15/4. 1931.) SCHÖNFELD.

Erich Koch, *Versuche zur Herstellung eines brauchbaren Hüttenkokses durch Mischen von Kohlen verschiedener Beschaffenheit*. Verss. des Vf., aus vier gegebenen Kohlenarten durch Mischung unter Verwendung von möglichst viel Magerkohle einen brauchbaren Hüttenkokses herzustellen, führten unter Anwendung einer besonderen Methode zur Feststellung des Mischungsverhältnisses: Backkohle : Fettflammkohle : halbfetter Magerkohle : magerer Sinterkohle = 2 : 1 : 2 : 3. (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 9. 367—75. 1930.) BÖRNSTEIN.

A. Menzel, *Literatur über die Einwirkung chemischer Agentien auf Kohle und Kohlenstoff*. II. Teil. (Vgl. Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 1. 1. [1915].) (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 9. 308—38. 1930.) BÖRNSTEIN.

Franz Fischer und Paul Dilthey, *Versuche über einige Ausführungsformen der Benzinsynthese*. A. *Versuche mit verschiedenen Trägersubstanzen*. (Vgl. C. 1931. I. 1996.) (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 9. 501—11. 1930.) BÖRNSTEIN.

Herbert Bahr, *Über das Vorkommen hydroaromatischer Bestandteile im synthetischen Benzin*. Verss. mit Ni-Al₂O₃-Kontakten nach PFAFF u. BRUNCK (vgl. C. 1924. I. 280) führten zu dem Schlusse, daß die Wrkg. dieser Kontakte je nach Zus. u. Herst. sehr wechselt, u. daß im synthet. Bzn. geringe Mengen hydroaromat. Bestandteile vorhanden sind. (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 9. 521—23. 1930.) BÖRNSTEIN.

Otto Roelen und Anton Hintermaier, *Über die Veränderung des Schüttgewichtes eines Benzinkontaktes*. Das Vol. eines Fe-Cu-Kontaktes wurde während einer Betriebsdauer von 500 Stdn. nahezu vervierfacht, weiterhin aber nicht mehr verändert. (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 9. 517—18. 1930.) BÖRNSTEIN.

Hans Tropsch, *Die Zusammensetzung der bei der Erdölsynthese erhaltenen Produkte*. Die Unters. der in der Gasol- u. der Bzn.-fraktion der im synthet. Erdöl enthaltenen gesätt. u. ungesätt. KW-stoffe durch fraktionierte Dest. u. Zerlegung mit Hg-Acetat zeigte, daß fast ausschließlich Paraffin- u. Olefin-KW-stoffe mit offenen — sowohl geraden wie verzweigten — Ketten vorhanden sind; die ungesätt. Verb. überwiegen an Menge u. zwar bei wachsender Benutzungsdauer des Kontakts in steigendem Maße. (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 9. 561—70. 1930.) BÖRNSTEIN.

Franz Fischer und Paul Dilthey, *Über den Einfluss der organischen Schwefelverbindungen des Wassergases auf die Erdölsynthese*. Die Verss. zeigten, daß Cu-Fe-Kontakte durch den org. gebundenen S im Wassergase vergiftet werden, aber durch Behandeln mit Luft regeneriert werden können. (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 9. 512—13. 1930.) BÖRNSTEIN.

Herbert Bahr, *Der Einfluß des Schwefels im Wassergas und im Kontakt selbst auf die Wirkung des erdölbildenden Kontaktes*. Beim Überleiten von techn. gereinigtem resp. aus chem. reinem Material hergestelltem „synthet.“ Wassergas unter gleichen Bedingungen über einen Fe-Cu-Kontakt wurden gleiche Zahlen für Kontraktion u. CO₂-Geh. im Abgas erhalten; bei Anwendung eines S-reicheren neben einem S-ärmeren Kontakt war die Wrkg. ebenfalls die gleiche, aber bei längerer Einw. ließ die Wirksamkeit der ersteren rascher nach, vielleicht in Folge verschiedener Herstellungsweise. (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 9. 514—16. 1930.) BÖRNSTEIN.

Franz Fischer und Paul Dilthey, *Versuche über die katalytische Überführung der organischen Schwefelverbindungen des Wassergases in Schwefelwasserstoff*. Vf. stellten für den von ihnen früher (C. 1927. II. 2026) beschriebenen CuO-PbCrO₄-Kontakt zur

katalyt. Zerlegung organ. S-Verbb. die Einzelbedingungen seiner Wrkg. fest. Als tiefste Temp. seiner sicheren Arbeit ergab sich etwa 350°. Bei Verwendung von Cu allein (10% auf Asbest) wurde bei 400°, mit Pb unter gleichen Bedingungen bei derselben Temp. S-freies Gas erzielt. Das nebenbei vorhandene Cr₂O₃ dürfte auflockernd wirken. Unter gleichen Bedingungen angewandtes Ag (5% auf Asbest) zeigte schon bei 250° vollen Erfolg. Au wirkte bei 300°, Bi bei 450°, Sn u. Sb waren wirkungslos. (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 9. 494—500. 1930.)

BÖRNSTEIN.

Herbert Bahr, *Über die Benutzung des Abgases von Erdölkontakten zu erneutem Umsatz über Erdölkontakten und über die Umwandlung des Endgases in Methan.* Um den Umsatz von Wassergas zu fl. KW-stoffen zu erhöhen, wurde das Gas durch drei Kontaktöfen nacheinander mit je einem zwischen zwei von ihnen geschalteten Crackofen von 850° geleitet. Die Ölausbeuten der 3 Kontaktöfen betragen dabei 1, 3, 2 cc/cbm, die 2 Cracköfen lieferten 8,5 u. 12,5 cc W. Wurde das Endgas über einen Ni-Kontakt geleitet, so ergaben sich von 240° an bis 300° steigende Ausbeuten an CH₄. (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 9. 519—21. 1930.)

BÖRNSTEIN.

Franz Fischer und Anton Hintermaier, *Über das Verhalten von Benzol bei höheren Temperaturen in Wasserstoffatmosphäre.* Beim Leiten von mit H verd. Bzl.-Dampf durch ein allmählich höher erhitztes Rohr wurde mehr als 1/3 der Ges.-Menge teils in schwerer, teils in leichter flüchtige Verbb. umgesetzt. (Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 9. 678—79. 1930.)

BÖRNSTEIN.

R. Taylor, *Der augenblickliche Stand der Herstellung flüssiger Brennstoffe aus Wassergas.* Herst. von Methylalkohol u. Synthol durch Hochdruckkatalyse sowie von fl. KW-stoffen unter gewöhnlichem Druck. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. 580—84. 3/7. 1931. Teddington, Chemical Research Laboratory.)

SCHUSTER.

Franz Fischer und Kurt Peters, *Über die elektrische Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Wassergas.* Auf Grund früherer Arbeiten der Vff. (vgl. C. 1930. II. 3485; C. 1931. I. 391) werden Verss. beschrieben, um (vorwiegend exotherme) Gasrkk., bei denen in der Entladungsröhre die Rk.-Prodd. nur in geringer Konz. auftreten, mit quantitativem Umsatz auszuführen. Es zeigte sich dabei, daß ähnlich dem chem. Gleichgewicht sich in der Entladungszone in Abhängigkeit von den elektr. Faktoren, der Gaszus. u. der Gasgeschwindigkeit ein Zustand einstellt, der von den Vff. als „elektr. Gleichgewicht“ bezeichnet wird. Die Vers.-Anordnung bestand im wesentlichen aus Entladungsröhre, Ausriergefäß u. Hg-Dampfstrahlpumpe, die so angeordnet waren, daß das Rk.-Gas im Kreislauf umgepumpt werden konnte. Bei einer Gaszus. von CO:H₂ = 1:1 u. = 1:2 wurde mit 0,1—0,5 kW Belastung gearbeitet, wobei ca. 1100 ccm Gas in 100 Minuten durchgesetzt wurden. Die für die Gleichgewichtsberechnung nötige Umpumpgeschwindigkeit konnte dadurch ermittelt werden, daß durch plötzliches Zufügen von wenigen ccm Luft zu dem annähernd unter Vers.-Druck befindlichen Gas die Farbe der Entladung von Blau (CO + H₂) in Rot (Luft) umwechselte u. zwar so oft, wie der Luftanteil die Entladung passierte. Bei Variation der Vers.-Bedingungen ergab eine Erhöhung der Belastung (von 0,1 auf 0,5 kW) eine etwas erhöhte Gleichgewichtskonz., bei gleichzeitigem starkem Anstieg der C₂H₂-Ausbeute an Stelle der gesätt. KW-stoffe. Der Einfluß der Ausrier-temp. ist erheblich, da je nach der Temp. im Kondensationsgefäß die gebildeten Rk.-Prodd. in verschiedenem Maße ausgefroren werden, wobei dann die nicht kondensierten Anteile von neuem in der Entladung reagieren können. Bei Verwendung von fl. Luft werden so vorwiegend C₂H₂ u. C₂H₄, bei höheren Kondensationstempp. höhere KW-stoffe gebildet. Der Einfluß der Gaszus. macht sich dahin geltend, daß bei höherem H₂-Geh. mehr gesätt. KW-stoffe, weniger CO₂ u. mehr H₂O gefunden wird. Ist N₂ im Gas vorhanden, so bildet sich zu 80—90% daraus NH₃ u. wenig HCN. (Brennstoff-Chem. 12. 268—73. 15/7. 1931.)

LOEB.

J. Kewley und J. S. Jackson, *Über das Brennen der Mineralöle in Dochtlampen.* Untersucht wurde die Leuchtkraft u. die Rußbildg. in Dochtlampen in Abhängigkeit von der chem. Zus., der Viscosität, dem Flammpunkt des Leuchtöles usw. Die Unterss. wurden mit einem typ. arom. (EDELÉANU-Extrakt), einem paraffin- u. einem naphthen. Leuchtöl ausgeführt. Für die Best. der beginnenden Rußbildg. wurde eine Lampe mit bestimmten Abmessungen (vgl. Original) benutzt, an der die geringste Erhöhung der Flamme über die krit. hinaus einen langen Rußschweif ergibt. Zwischen der Anfangsleuchtkraft u. der beginnenden Rußbildg. der Leichtölsorten besteht eine einfache lineare Beziehung. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 13. 364—82. 1927.)

SCHÖNFELD.

S. T. Minchin, *Leuchtende stehende Flammen: Die quantitative Beziehung zwischen Flammen, Dimensionen beim Rußpunkt und chemischer Zusammensetzung, insbesondere bei Petroleumkohlenwasserstoffen.* Nach Verss. von KEWLEY u. JACKSON (vgl. vorst. Ref.) wird eine Eig. von Petroleum-KW-stoffen systemat. untersucht, die etwa als „beginnende Rußbildung“ von leuchtend brennenden KW-stoff-Flammen bezeichnet werden kann. Vf. findet einen Zusammenhang zwischen Kp., Zus., Art der im Brennstoffgemisch vorhandenen KW-stoffe u. der „beginnenden Rußbildung“. Weitgehende Übereinstimmung in der Änderung des Anilinpunktes u. der Änderung der „beginnenden Rußbildung“ bei den verschiedenen untersuchten Gemischen führen Vf. zu dem Schluß, daß die leicht in einem WEBERSCHEN Photometer ausführbare Unters. der „beginnenden Rußbildung“ der Fixierung des Anilinpunktes vorzuziehen wäre. Annäherungsformeln des Vf. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 17. 102—20. Febr. 1931.)

LOEB.

F. W. Heath, *Neues Raffinationsverfahren zur Herstellung besseren Gasolins.* Einen süßen, farbbeständigen u. bei der Lagerung keinen Gum abscheidenden Kraftstoff kann man erhalten, wenn man das Straight-run- oder Crackdestillat vor dem eigentlichen Raffinationsverf. mit einem oxydierenden Agens, wie alkal. Eisencyanid, behandelt. Das Raffinat braucht nicht mehr mit Doctorlsg. gesüßt zu werden. (Petroleum 27. 542—44. 15/7. 1931.)

K. O. MÜLLER.

C. B. Faught, *Raffination von Destillaten aus saurem Rohmaterial.* Vor der Behandlung der Benzine mit der Doctorlsg. werden zur Entfernung von H₂S die Dest.-Dämpfe mit W. u. 18 Bé NaOH gewaschen, was den S-Geh. von 2,5% auf 0,5—0,75 herunterdrückt. Betriebstechn. Winke zur raschen Durchführung der Doctorbehandlung. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 10. Nr. 4. 179. April 1931.)

K. O. MÜ.

D. F. Gerstenberger und **R. E. Goode**, *Raffination in der Dampfphase.* Vff. berichten über die Gewinnung eines klopfesten Benzins durch Behandlung in der Dampfphase bei hohem Druck u. hoher Temp. Während bei niedrigem Druck die Erde im Grayturm schon nach Durchsatz von 1000—2000 Barrels Benzin pro Tonne erschöpft ist, ist bei der beschriebenen Anlage bei einem Durchsatz von 5500 Barrels Benzin pro Tonne noch keine Spur eines Nachlassens der raffinierenden Wrkg. der Erde zu beobachten. Das Raffinat hat eine Farbe von 30 Saybolt u. der Gumgeh. wird ständig geringer. Vff. stellen fest, daß die erhöhte Dampftemp. über dem F. der Polymerisationsprodd. liegt, so daß diese aus der Erde ausgewaschen werden. Skizzen u. Tabellen im Original. (Oil Gas Journ. 29. Nr. 42. 140. 5/3. 1931.)

K. O. MÜLLER.

P. F. Swanson, *Notwendigkeit einer Normung der Klopfeste.* Es wurde versucht, die Menge der für das Klopfen entscheidenden KW-stoffgruppen (Paraffine, Ungesätt., Naphthene, Aromaten) durch Lsg. mit Schwefelsäuren verschiedener Konz. zu bestimmen. Weit besser als durch diese chem. Methode gelang es, durch Best. der DD. enger Fraktionen, die auf Kurven wiedergegeben u. mit der D. der gleichsiedenden reinen KW-stoffe verglichen wurden, die chem. Zus. eines KW-stoffgemisches zu ermitteln, z. B. den Geh. an Aromaten eines Pennsylvangasolins. Zur genauen Best. der Klopfestigk. ist aber die Prüfung im Motor nicht zu umgehen. Zwecks Vergleich der Resultate wurden 18 verschiedene Gasolinproben von 5 unabhängigen Laboratorien untersucht, wobei jedes Laboratorium sein eigenes Verf. durchführte. Obwohl die Resultate im wesentlichen übereinstimmten, ergab sich doch die Notwendigkeit einer Normung für Motor u. Verf. (Oil Gas Journ. 30. Nr. 5. 46. 48. 123. 125—127. 18/6. 1931. M. W. KELLOGG Co.)

NAPHTALI.

H. A. J. Pieters und **G. Smeets**, *Das Backvermögen von Steinkohlen.* (Vgl. C. 1930. II. 656.) Die Methoden von CAMPREDON, KREULEN, MEURICE, sowie MARSHALL u. BIRD (C. 1930. II. 662) werden nebst zwei neuen Verf. — Mischung von 1 g Kohlepulver mit einer solchen ganzen Anzahl g Seesand, daß der Abfall beim Verkoken entweder 0,6—1 g oder bei einer Tragfähigkeit des Koksstückens von 500 g nur 0,4—0,5 g beträgt — an 8 Steinkohlen geprüft. Die Vff. betrachten die Methode von CAMPREDON bei Anwendung eines Verkokungstiegels aus Porzellan, sowie einer Verkokungstemp. von 900° u. das von ihnen ausgearbeitete, an zweiter Stelle genannte Verf. am besten geeignet zur Best. des Backvermögens. (HetGas 51. 228—34. 1/7. 1931. Heerlen, Zentrallab. d. Limburger Staatsgruben.)

SCHUSTER.

W. Bielenberg und **O. Zdrálek**, *Zur Bestimmung des Wassergehaltes von Braunkohle aus ihrer Dielektrizitätskonstante.* Bei der Best. des W.-Geh. von Braunkohle durch Messung der DE. stört der Geh. des W. der Kohle an Elektrolyten. Die Durchführung der Messung ist bei wachsender Leitfähigkeit des Materials nur mit entsprechend ge-

steigert Meßfrequenz möglich. Vff. stellen Verss. mit Ultrakurzwellen in Aussicht. Mit wachsendem W.-Geh. der Kohlen nimmt die Leitfähigkeit sehr erheblich, besonders in der Gegend des Hygroskop. W.-Geh. der Kohle, zu. (Braunkohlenarch. 1931. Nr. 33. 65—73. Freiberg i. Sa.)

BENTHIN.

J. Formánek, *Verbesserung an dem Engler-Heuserschen Apparate zur Bestimmung von Schwefel in Benzin, Benzol und Petroleum*. Die ENGLER-Lampe wird derart abgeändert, daß in der Mitte des Dochtes noch ein Luftzuführungsrohr angebracht wird. Verstärkte Luftzufuhr in die Verbrennungsflamme ermöglicht bessere Kühlung des Brenners u. Verbrennung größerer Mengen Untersuchungssubstanz. Bild im Original. (Chem.-Ztg. 55. 531. 11/7. 1931.)

K. O. MÜLLER.

British Celanese Ltd., London, **Walter Bader** und **Edward Boaden Thomas**, Spondon, England, *Katalytische Verfahren*. Bei der katalyt. Herst. von organ. Verb., wie *Methanol* aus CO u. H₂, unter Verwendung von Metalloxyden oder -hydroxyden, wie Zn-Oxyd oder Zn-Hydroxyd mit oder ohne Cr-Oxyd oder -Hydroxyd, als Katalysatoren werden solche Metalloxyde oder -hydroxyde angewendet, die durch Elektrolyse aus entsprechenden Metallsalzlsgg. erzeugt worden sind. Der Vorteil solcher Katalysatoren gegenüber den gefällten besteht in ihrer größeren Reinheit, vornehmlich ihrer Alkalifreiheit. (E. P. 345 649 vom 18/9. 1929, ausg. 23/4. 1931.) R. HERBST.

Commercial Solvents Corp., Terre Haute, Indiana, übert. von: **William J. Edmonds**, Baytown, Texas, und **Leonard A. Stengel**, Terre Haute, Indiana, V. St. A., *Methanolsynthese*. Man läßt zunächst reinen H₂ bei Rk.-Temp. u. erhöhtem Drucke, aber unterhalb des für die Synthese erforderlichen Druckes, über die Kontaktmasse zirkulieren u. setzt dann bis zur Erreichung des notwendigen Rk.-Druckes ein Gemisch von CO bzw. CO₂ u. H₂ in dem zur vollständigen Umsetzung in *Methanol* erforderlichen theoret. Verhältnis zu, wobei dieser Zusatz kontinuierlich in der Weise bewirkt wird, daß der Rk.-Druck konstant bleibt. Es gelangt somit ein stark durch H₂ verdünntes CO bzw. CO₂ in den Katalysatorraum, in dem die Kohlenoxyde quantitativ zur Methanolsynthese verbraucht werden; da also das eintretende Gemisch von H₂ u. Kohlenoxyden restlos zu *Methanol* umgesetzt wird, findet eine Anreicherung an Kohlenoxyden in dem zirkulierenden H₂ u. damit eine ungünstige Veränderung der Zus. der Kontaktgase nicht statt, so daß auch die Zus. des Eintrittsgases nicht verändert zu werden braucht. (A. P. 1 797 569 vom 13/12. 1926, ausg. 24/3. 1931.) R. HERBST.

Commercial Solvents Corp., Terre Haute, Indiana, übert. von: **Leonard A. Stengel**, Terre Haute, Indiana, V. St. A., *Apparatur zur katalytischen Synthese von flüssigen organischen Verbindungen*. In einem Druckgefäß ist zentral das Kontaktgefäß angeordnet, das eine untere Vorkammer u. den eigentlichen darüberliegenden Kontaktraum umfaßt. In die Vorkammer ist ein Kontakt gelagert, dessen Funktion in der Reinigung der Rk.-Komponenten von Kontaktgiften besteht; er kann beispielsweise mit dem Hauptkatalysator ident. sein, so daß seine Vergiftung die Beeinträchtigung des Hauptkatalysators hintanhält. Die Rk.-Komponenten treten oben in das Druckgefäß, durchstreichen dasselbe zwischen seiner Wandung u. der des Kontaktgefäßes nach unten, werden hierbei durch Wärmeaustausch vorgewärmt, treten dann in das Kontaktgefäß, durchströmen in entgegengesetzter Richtung die Vorkammer u. danach den Kontaktraum, worauf die Rk.-Prodd. am oberen Ende Kontaktgefäß u. Druckgefäß verlassen. In die Seitenwandung des Druckgefäßes kann zweckmäßig eine Vorr. zur elektr. Beheizung desselben eingebettet sein. Ferner kann auch eine Vorr. zur direkten Zuführung von k. Rk.-Komponenten in die Vorkammer vorgesehen sein, um die Temp. bestens regulieren zu können. Die Apparatur, die in verschiedenen Ausführungsformen durch Zeichnungen erläutert wird, eignet sich besonders zur Synthese von *Methanol* u. anderen *Alkoholen* aus Oxyden des Kohlenstoffs u. H₂. (A. P. 1 803 306 vom 8/1. 1927, ausg. 28/4. 1931.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Bähr**, Ludwigshafen a. Rh.), *Reinigung von Gasgemischen unter Gewinnung von Schwefelammoniumsulfid* durch katalyt. Oxydation des H₂S zu SO₂, wobei das durch die Kühlung des Gases abgeschiedene Gaswasser erhitzt wird u. die hierbei entwickelten, aus NH₃, H₂S, CO₂ u. W.-Dampf bestehenden Dämpfe dem Gas, zweckmäßig vor der katalyt. Oxydation wieder zugeführt werden, 1. dad. gek., daß dieser Zusatz in einer solchen Menge erfolgt, daß das für die Salzbdg. günstige Verhältnis zwischen NH₃ u. SO₂ entsteht. — 5 weitere Ansprüche. (D. R. P. 525 066 Kl. 12k vom 28/4. 1927, ausg. 24/6. 1931.)

DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Koppe**, Leuna), *Gewinnung von reinem Schwefel aus S-haltigen Massen*, insbesondere ausgebrauchter Gasreinigungsmasse, durch Extraktion mit Lösungsm., dad. gek., daß die durch Extraktion mit einem organ. Mittel erhaltene S-Lsg. mit einer wss. (NH₄)₂S-Lsg. behandelt wird. (D. R. P. 526 475 Kl. 12i vom 17/8. 1930, ausg. 6/6. 1931.) DREWS.

Christian Johannes Hansen, Essen, und **Heinrich Koppers A.-G.**, Essen, *Entfernung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus Gasen*. (E. P. 343 493 vom 19/11. 1929, ausg. 19/3. 1931. D. Prior. 10/1. 1929. — C. 1931. I. 1213 [F. P. 681 308].) DREWS.

Phillips Petroleum Co., Bartlesville, übert. von: **William G. Hiatt**, Bartlesville, *Reinigen von schwefelhaltigen Gasen*. S-Verbb., z. B. H₂S, enthaltende Gase, insbesondere Naturgase, werden zusammen mit einem geringen Luftüberschuß auf oberhalb 350° F liegende Temp. erhitzt. Gegebenenfalls kann die Temp. 850° F betragen. Unter diesen Bedingungen findet die selektive Oxydation der S-Verbb. zu W. u. SO₂ statt. Die Temp. wird zwecks Vermeidung der Korrosion des App. so hoch gehalten, daß eine Kondensation der Zers.-Prodd. nicht stattfindet. Das Gas kann zur Wärmeerzeugung oder zur Herst. von Ruß Verwendung finden. (A. P. 1 807 528 vom 21/11. 1927, ausg. 26/5. 1931.) DREWS.

Stanisław Pawlikowski, Warschau, *Fördern von Erdöl und anderen Flüssigkeiten*. Gleichzeitig mit dem Erdöl wird eine gewisse Menge Luft, W.-Dampf oder Gas gepumpt, um das Gewicht der Fl.-Säule zu verringern. (Poln. P. 11 657 vom 3/11. 1928, ausg. 6/5. 1930.) SCHÖNFELD.

Standard Oil Development Co., Wilmington, übert. von: **Willard Carlton Asbury**, Louisiana, *Herstellung von niedrig siedenden Ölen*. Schweröl wird in fl. Phase bei verhältnismäßig niedriger Temp. (750—925° F) hydriert, wobei neben den niedrig sd. Ölen noch eine Zwischenfraktion mit höherem Kp. erhalten wird. Sowohl die niedrig sd. Öle als auch die Zwischenfraktionen werden abgetrennt u. in Dampfform mit H₂ durch eine auf ca. 850—1050° F erhitzte Rk.-Zone geleitet; ein beträchtlicher Teil der Zwischenfraktion wird hierbei in niedrig sd. Prodd., welche reich an aromat. KW-stoffen sind, u. in H₂ gespalten. Der entstandene H₂ wird im Verf. zur Hydrierung der Schweröle benutzt. Man arbeitet zweckmäßig bei oberhalb 25 at liegenden Drucken. Gegebenenfalls verwendet man Katalysatoren, z. B. Chrom- oder Molybdänoxid. (E. P. 348 889 vom 20/5. 1930, ausg. 11/6. 1931. A. Prior. 4/6. 1929.) DREWS.

Sinclair Refining Co., New York, übert. von: **Harry Louis Pelzer**, V. St. A., *Crackverfahren*. (E. P. 348 764 vom 11/3. 1930, ausg. 11/6. 1931. A. Prior. 14/5. 1929. — C. 1931. I. 2423 [F. P. 691 739].) DERSIN.

Shell Oil Co., San Francisco, übert. von: **Andrew Mc Gregor Wood**, Californien, *Crackverfahren*. (Aust. P. 22 853/1929 vom 4/10. 1929, ausg. 28/10. 1930. A. Prior. 26/12. 1928. — C. 1930. II. 2472 [F. P. 682 584].) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Gustav Egloff** und **Harry P. Benner**, Chicago, *Spaltung von Kohlenwasserstoffölen*. Das Rohöl fließt in ein quer durch den Ofen gezogenes Hauptrohr, von dem die übrigen Crackrohre abzweigen, die in einer im oberen Teile des Ofens gelegenen Crackblase münden. Das fl. Öl tritt von hier in einen Verdampfer, der mit einem Dephlegmator versehen ist. Von letzterem führen mehrere Rohre zu der Kühlanlage, so daß der Dephlegmator je nach Art des Öles ein- oder ausgeschaltet werden kann. Das Dephlegmat fließt in die Verdampfungskammer u. aus dieser in das Hauptcrackrohr zurück. (A. P. 1 806 619 vom 1/9. 1920, ausg. 26/5. 1931.) DERSIN.

Gewerkschaft Kohlenbenzin, Berlin, *Katalysator für die Spaltung von schweren Kohlenwasserstoffölen*. Die Verwendung eines aus aktiviertem Aluminiumsilicat u. höchstens 30% eines tonartigen Aluminiumsilicates bestehenden Gemisches, das ferner noch eine kleine Menge freien Aluminiumoxyds enthalten kann u. z. B. aus 85% aktiviertem Aluminiumoxyd, 12% tonartigem Aluminiumsilicat u. 3% freiem Aluminiumoxyd zusammengesetzt ist, als Katalysator für die Spaltung von schweren KW-stoffölen. (D. R. P. 528 288 Kl. 23 b vom 6/11. 1929, ausg. 27/6. 1931. F. Prior. 10/11. 1928.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Wiederbelebung von Druckhydrierungskatalysatoren*. Der in dem zu hydrierenden Mineralöl suspendiert gewesene Katalysator wird durch Zentrifugieren oder andere mechan. Mittel abgetrennt u. bei Temp. < 370° u. bei Drucken von 50 at u. mehr mit H₂ behandelt. Nach 2—12 std. Einw. ist er wieder verwendungsbereit. Geeignete Katalysatoren sind Oxyde oder Sulfide

des *Cr*, *Mo*, *Wo* u. dgl. mit Zusatz von Erdalkalien, Erden, *Al* u. *Zn*. (F. P. 703 815 vom 17/10. 1930, ausg. 6/5. 1931. A. Prior. 13/11. 1929.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reinigung von Kohlenwasserstoffen*. Man entfernt zuerst hochmolekulare oder verharzende Stoffe in bekannter Weise u. unterwirft das Prod. der Druckhydrierung in Ggw. giftfester Katalysatoren. Man leitet z. B. *Rohbenzol* bei 250° mit 15% H_2 oder mit 2% Luft gemischt über *Fullererde* u. dann bei 300° über einen *Ni-Wo-Oxydkatalysator* mit H_2 . In gleicher Weise kann man auch Mineralöle u. Teere behandeln. (F. P. 704 117 vom 15/10. 1930, ausg. 13/5. 1931. D. Prior. 26/10. 1929.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reinigung phosphorhaltiger Mineralöle*. Man behandelt die Öle in inerte Phase mit fein verteilten Metallen, besonders *Cu*, das den P als *Phosphid* bindet, indem man das Öl mit dem Metall bis nahe an den Kp. des Öles erhitzt. (F. P. 704 326 vom 24/10. 1930, ausg. 18/5. 1931. D. Prior. 13/11. 1929.) DERSIN.

Standard Oil Co., Whiting, Indiana, übert. von **Norman E. Lemmon**, *Wiederbelebung von ausgebrauchter Fullererde*. Zur Entfärbung von *Petroleum* benutzte Fullererde wird dadurch regeneriert, daß man sie mit einem Gemisch von 25–75% *Rohbenzin*, 2–25% *A. u. Bzl.* in einer Menge von 20% u. mehr behandelt. (A. P. 1 805 178 vom 20/3. 1925, ausg. 12/5. 1931.) DERSIN.

Hermann Frischer, Deutschland, *Regenerieren von zur Reinigung von Ölen gebrauchter Schwefelsäure*. Die mindestens 60% H_2SO_4 enthaltende Säure wird erhitzt, danach verd. u. vom abgeschiedenen Rückstand getrennt. Die Erhitzung kann durch direkten Dampf erfolgen. (F. P. 703 306 vom 4/10. 1930, ausg. 28/4. 1931. D. Prior. 5/10. 1929 u. 21/6. 1930.) DREWS.

G. S. Petrov und **A. J. Danilowitsch**, U. S. S. R., *Verfahren zum Ausscheiden von Oxyssäuren aus Säuregemischen, die durch Oxydation von Mineralölen entstehen*. Die Säuregemische werden mit 50–75%ig. H_2SO_4 behandelt u. nach Entfernung des Säurewassers in üblicher Weise mittels eines Lösungsm. von den sulfonierten Prodd. befreit. (Russ. P. 9 313 vom 22/4. 1925, ausg. 31/5. 1929.) RICHTER.

Standard Oil Development Co., übert. von **Robert Price Russell** und **Garland Hale Barr Davis**, V. St. A., *Herstellung von Schmierölen*. Asphalthaltiges Rohöl wird von nicht krystallisierbaren, harzartigen u. verharzenden Stoffen durch Vakuumdest. u. Behandlung mit H_2SO_4 befreit, danach mit H_2 unter Druck von > 100 at bei relativ niedrigen Temp., so daß keine Aufspaltung eintritt, behandelt, u. das Hydrierungsprod. durch Dest. zerlegt. (E. P. 348 834 vom 11/4. 1930, ausg. 11/6. 1931. A. Prior. 17/5. 1929.) DERSIN.

Comp. Française de Raffinage, Frankreich, *Verhinderung der durch Lichteinwirkung eintretenden Veränderung von Schmierölen* durch Zusatz von pulverförmigen Stoffen, die in dem Schmieröl in Suspension oder in kolloidalem Zustand bleiben, z. B. Ruß, schwarzer Glimmer, oder von in dem Schmieröl l. Farbstoffen. Dadurch wird ein Eindringen der Lichtstrahlen in das Schmieröl verhindert. (F. P. 701 532 vom 2/12. 1929, ausg. 17/3. 1931.) M. F. MÜLLER.

Allgemeine Vereinigung der Maschinenbau- und metallverarbeitenden Industrie, U. S. S. R. (Erfinder: **K. K. Sewerow**), *Herstellung einer Mischung zum Einfetten von Modellen für Formzwecke*. *Petroleum* wird bei 20–40° mit geschm. Stearin vermischt. Beim Erkalten bildet sich eine konsistente M. (Russ. P. 17 631 vom 7/1. 1929, ausg. 30/9. 1930.) RICHTER.

François Marie Charles Albert Leclère, Paris, *Motortreibmittel*. Zu einem Gemisch von *Bzn.*, *Bzl.* u. einem O_2 -haltigen KW-stoffderiv. soll zur Verhinderung der Säurewrkg. eine geringe Menge einer organ. Base, z. B. *Anilin*, zugesetzt werden. Ein geeignetes Gemisch besteht z. B. aus Vol.-Teilen: 740 *Bzn.* (D. = 0,720, 250 *Bzl.* (D. = 0,880), 10 CH_3OH von 99% u. 0,15 *Anilin*. (F. P. 705 664 vom 5/2. 1930, ausg. 11/6. 1931.) DERSIN.

Soc. An. des „Usines de Melle“, Melle, Deux-Sèvres, Frankr., *Herstellung von Furfuralkohol und Methylfuran*. Zu dem Ref. nach F. P. 639 756; C. 1928. II. 1822 [SOC. ANONYME DES DISTILLERIES DES DEUX-SÈVRES] ist folgendes nachzutragen: z. B. leitet man bei 140° *Furfurool*, D. 1,16, bei Ggw. von überschüssigem H_2 mit einer Geschwindigkeit von 40 l pro Stde. über einen *Cu-Asbestkatalysator*. Die den Reaktionsraum verlassenden Dämpfe bestehen aus *Methylfuran*, Kp. 65°, *Furfuralkohol*, Kp. 171°, unverändertem *Furfurool*, Kp. 162°, u. W. Das *Methylfuran* wird durch gewöhnliche Dest. abgetrennt. Beim Dest. des Rückstandes im Vakuum bei Ggw. von

W. wird bei 97° das gesamte Furfural entfernt, während der Furfuralkohol zurückbleibt. Beim Kondensieren des aus Furfurol + W. bestehenden Dest. scheidet sich der Aldehyd ab. Das Methylfuran findet als *Treibmittel* zur Speisung von *Brennkraftmaschinen* Verwendung. (D. R. P. 528 820 Kl. 12o vom 31/7. 1927, ausg. 4/7. 1931. F. Prior. 31/1. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

Thomas & Hochwalt Laboratories, Inc., Dayton, Ohio (Erfinder: **Charles Allen Thomas** und **Carroll Alonzo Hochwalt**, Ohio), *Entfernung der Kohlenniederschläge aus den Zylindern von Verbrennungskraftmaschinen.* (Aust. P. 20 830/1929 vom 24/6. 1929, ausg. 22/7. 1930. — C. 1931. I. 3641 [E. P. 335 963].) M. F. MÜLLER.

Leonard B. Loeb, *Nature of a gas.* London: Chapman & Hall 1931. 8°. 12 s. 6 d. net.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Satoshi Sawayama, *Beitrag zur Kenntnis der Pickelwirkung.* Geäscherte u. entkälte Blößenstücke wurden mit verschiedenen HCl-NaCl-Pickeln behandelt u. die absorbierten Säuremengen gemessen. Die Blößenstücke wurden mit NaCl-haltigen Waschfl. entsäuert u. die herausdiffundierenden Säuremengen bestimmt. Ferner wurden die verschiedenen gepickelten Probestücke mit Chromalaunlsgg. gegerbt, die während der Verss. wiederholt basischer gemacht wurden, u. die Wrkg. des vorangegangenen Pickels auf Cr- u. SO₃-Aufnahme der Blöße beobachtet. Alle Ergebnisse wurden durch Best. des Cr- u. Säuregeh. der Restbrühen gewonnen u. sind in Tabellen u. Diagrammen wiedergegeben. Sie bestätigen die bekannten Befunde über den Einfluß des Pickels auf die Chromaufnahme. (Journ. Fac. Agricult., Hokkaido Imp. Univ. 31. 1—17. März 1931. Sapporo, Japan, Kaiserl. Hokkaido-Univ.) SELIGSBERGER.

Anton Mali, *Fortschritte in der Herstellung von Chromsohl- und Chromriemenleder.* Techn. Angaben über die Herst. derartiger Leder. (Cuir techn. 20. 202—03. 222—23. 1/7. 1931.) SELIGSBERGER.

—, *Herstellung von Schlangenleder.* Beschreibung des Fabrikationsganges für sumach- oder alaungegerbtes Schlangenleder. (Cuir techn. 20. 207—08. 15/6. 1931.) SELIGSBERGER.

M. A. Iljinski, *Zur Frage der Herstellung synthetischer Gerbstoffe.* Übersicht der Literatur über Synthane. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 8. 577—81. 15/4. 1931.) SCHÖNFELD.

H. Martin-Wodd, *Die Pigmentfinishe und ihre Anwendung.* Ausgangsstoffe, Herst. u. Anwendung derselben, sowie die damit verbundenen Vor- u. Nachteile werden beschrieben. (Cuir techn. 24. 224—26. 1/7. 1931.) SELIGSBERGER.

M. C. Lamb und **Royce Denyer**, *Lichtbeständigkeit der mineralischen Pigmente.* Knappe Aufzählung der mineral. Pigmente mit Angaben über ihre Lichtbeständigkeit. (Leather World 23. 538. 9/7. 1931. Cuir techn. 24. 239—40. 15/7. 1931.) SELIGS.

A. Canard et Fils, Frankreich, *Zurichten von Fellen.* Auf gespaltene oder minderwertige Felle, z. B. Schaffelle, Lammfelle u. dgl. wird zur Herst. von Chairleder oder Hutleder eine Mischung aus Leim, Kautschuk- oder Kollodiumlsg. u. Kork- oder Leder-mehl, Woll- oder Seidefasern aufgespritzt oder von Hand aufgetragen, um den Fellen eine größere Dicke zu verleihen. (F. P. 704 511 vom 15/1. 1930, ausg. 21/5. 1931.) SEIZ.

Soc. Financière de Crédit Mobilier et Immobilier, Schweiz, *Verfahren zum Enthaaren von Häuten und Fellen.* Man verwendet eine Paste aus 24 Tln. einer Mischung aus Epidermis, Alkali, S u. Phenol u. 10 Tln. Fullererde u. schwödelt damit die Fleischseite der Felle an. Z. B. rechnet man auf ein Schaffell ca. 125—200 g dieser Paste. Im Gegensatz zu den mit CaO u. Na₂S geäscherten Häuten können die so behandelten Hautblößen direkt nach dem Äscher mit W. ausgewaschen u. ohne zu pickeln getrocknet werden. (F. P. 701 968 vom 12/12. 1929, ausg. 26/3. 1931.) SEIZ.

J. R. Geigy A.-G., Basel, Schweiz, *Verfahren zum Gerben tierischer Häute*, dad. gek., daß man die Hautblößen mit mineral-sauren, neutralen oder bas. Cr-, Al- oder Fe-Salzen vorbehandelt u. alsdann im gleichen Bade oder auch in frischen Lsgg. mit neutral eingestellten synthet. Gerbstoffen, deren Löslichkeit in W. auf der Ggw. von SO₃H-Gruppen im Mol. beruht, gegebenenfalls unter Zusatz von Sulfitcelluloseablauge, weiter- u. ausgerbt. — Diese Arbeitsweise ermöglicht die rasche u. leichte Aufnahme der an sich keine Gerbwrgk. besitzenden, neutral eingestellten synthet. Gerbstoffe

von der Hautblöße u. deren Überführung in echtes Leder. Ferner bietet sie den Vorteil, daß sie eine Schädigung der Lederfaser, wie sie durch Säuren irgendwelcher Art leicht eintreten kann, ausschließt, sowie der Anwendungsmöglichkeit vl. bzw. unl. Metallsalze bildender synthet. Gerbstoffe. Beispiele sind angegeben für die Vorbehandlung (I) der Hautblößen mit *Cr-Alaun* u. Ausgerbung (II) mit einem neutral eingestellten *Kondensationsprod.* aus *Kresolsulfonsäuren* u. CH_2O (III). — I mit $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24 H_2O + NaCl$ u. II mit demselben neutral eingestellten *Kondensationsprod.* wie vorher, — I mit *Fe-Alaun* u. II mit dem neutral eingestellten *Kondensationsprod.* aus *Naphthalinsulfonsäure* u. CH_2O , — I mit *Cr-Alaun* u. *K-Alaun*, u. II mit dem neutral eingestellten *Kondensationsprod.* III, — sowie I mit *Cr-Alaun* u. II mit dem neutralen *Kondensationsprod.* III u. mit *Sulfitcelluloseablauge* 20° Bé. Nach beendeter Gerbung wird das Leder ausgewaschen, mit einem Gemisch aus *sulfoniertem Tran* (Carbidöl) u. *Mineralöl* gefettet, getrocknet, gestollt u. zugerichtet. (D. R. P. 514 874 Kl. 28a vom 7/7. 1925, ausg. 19/12. 1930.) SCHOTTLÄNDER.

Hermann Bollmann und **Bruno Rewald**, Hamburg, *Fettprodukt für die Glacélederbereitung* aus Phosphatiden pflanzlichen oder tier. Ursprungs, gek. durch einen Geh. an einer arom. oder aliph. Sulfonsäure u. gegebenenfalls an einem pflanzlichen Eiweißstoffe, insbesondere einem aus Sojabohnen herrührenden Eiweiß. — Auf diese Weise ist die Gewinnung eines gegen Alaun beständigen Eigelbersatzes aus den billigen Phosphatiden bei der Herst. der Nahrung für die Glacélederbereitung möglich. Z. B. werden aus *Sojabohnen* gewonnene *Phosphatide* mit einem Gemisch der *Na-Salze* von *Naphthalin-*, *Naphthol-* u. *Anthracensulfonsäure* versetzt u. in W. gel. Gegebenenfalls kann man noch 5—10% *Eiweiß* aus *Sojabohnen* zugeben. Hierzu vgl. auch HANSEATISCHE MÜHLENWERKE AKT.-GES. u. REWALD, E. P. 306 672; C. 1930. I. 319, F. P. 647 456; C. 1929. II. 1616, D. R. PP. 516 187—189; C. 1931. I. 2153, sowie D. R. PP. 517 354. 522 041; nachst. Ref. (D. R. P. 517 353 Kl. 28 a vom 8/12. 1927, ausg. 3/2. 1931.) SCHOTTLÄNDER.

Hermann Bollmann und **Bruno Rewald**, Hamburg, *Herstellung von Fettprodukten für die Glacélederherstellung* aus einer Emulsion von Eiweiß u. Phosphatiden pflanzlicher u. tier. Herkunft, 1. dad. gek., daß das zu verwendende Eiweiß in einer geringen Menge Alkali gel. wird. — 2. dad. gek., daß die zu verwendenden Phosphatide in an sich bekannter Weise in fetten Ölen gel. werden. — Man erhält so auch ohne Zusatz von arom. oder aliph. Sulfonsäuren einen alaunbeständigen Eigelbersatz für die Zubereitung der sogenannten Nahrung. Z. B. wird eine wss. Lsg. von *Sojaeiweiß* durch Zusatz einer geringen Menge Alkali hergestellt. Dazu gibt man eine 10%ig. Lsg. von *Lecithin* in *Sojabohnenöl* u. schüttelt gut durch. Es bildet sich sofort eine dem Eigelb äußerlich vollkommen gleichende u. sehr lange haltbare Emulsion. An Stelle der ölhaltigen Lecithinlsg. kann auch eine 30%ig. Lsg. von *Lecithin* in W. benutzt werden. Die wss. Emulsion von Eiweiß, *Lecithin* u. fetten Ölen kann auch für Nahrungsmittel u. andere techn. Zwecke Verwendung finden. (D. R. P. 517 354 Kl. 28 a vom 24/2. 1928, ausg. 3/2. 1931.) SCHOTTLÄNDER.

Hanseatische Mühlenwerke Akt.-Ges. und **Bruno Rewald**, Hamburg, *Emulgator zur Herstellung eines Mittels zum Einfetten von Leder* nach D. R. P. 516 187, Zus. zu D. R. P. 514 399; C. 1931. I. 1054, bestehend aus den bei der Gewinnung der Phosphatide aus Sojaschlamm für Nahrungsmittelzwecke abfallenden, für Genußzwecke ungeeigneten Rückständen (Hierzu vgl. auch F. P. 647 456; C. 1929. II. 1616 [BOLLMANN u. REWALD]). Nachzutragen ist folgendes: Zur Herst. des Emulgators wird aus extrahiertem *Sojabohnenöl* gewonnener *Sojatrüb* entwässert u. mit $CH_3CO_2C_2H_5$ behandelt. Ein überwiegender, zur Weiterverarbeitung für menschliche Genußzwecke geeigneter Teil der *Phosphatide* scheidet sich hierbei ab. Gelöst bleiben neben dem Öl erhebliche Mengen für den menschlichen Genuß ungeeignete *Phosphatide* u. deren *Abbauprod.* Der $CH_3CO_2C_2H_5$ wird abdest., wobei eine ölige M. mit 20—30% *Lecithin* geh. oder mehr zurückbleibt. Durch Mischen mit W., gegebenenfalls mit einem geringen Zusatz von NH_3 oder Alkali, wird eine haltbare, aus *Likkern* von *Leder* benutzbare Emulsion erzielt. — Man kann auch die aus *Sojabohnen* durch Auslaugen mit Bzl. + A. gewonnenen *Gesamtphosphatide* mit *Klaueöl* auf 40—50° bis zur vollkommenen Lsg. erwärmen u. aus dieser mit w. W. unter Zusatz von etwas NH_3 oder $NaOH$ -Lauge eine gleichmäßige Emulsion herstellen. In kurzer Zeit wird von mit ihr behandeltem *Cr-Leder* das Fett vollständig aufgenommen. (D. R. P. 522 041 Kl. 28 a vom 6/12. 1927, ausg. 30/3. 1931. Zus. zu D. R. P. 516 187; C. 1931. I. 2153.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von in der Lederindustrie verwendbaren wässerigen Öl- und Fettemulsionen*. Zu dem Ref. nach E. P. 318 070; C. 1930. I. 155 ist folgendes nachzutragen: Zum Gerben von Blößen zwecks Gewinnung von *Sämischleder* tränkt man die Blößen mit einer Emulsion von *Tran* in einer niedrig viscosen 5⁰/₁₀g. *Methylcellulose*sg. gleichmäßig durch, läßt an der Luft trocknen u. die Oxydation des *Trans* sich vollziehen, worauf in üblicher Weise durch alkal. Waschen aufgearbeitet wird. Die Oxydation des *Trans* verläuft infolge der Schutzwrgk. der Methylcellulose langsamer als ohne Ggw. dieser, dafür aber wesentlich gleichmäßiger u. die Griffigkeit des Leders wird erhöht. (D. R. P. 524 211 Kl. 28 a vom 8/9. 1926, ausg. 4/5. 1931.) SCHOTTLÄNDER.

XXIV. Photographie.

Glenn E. Matthews, *Fortschritte der Photographie während des Jahres 1930*. Kurzer Bericht über Fortschritte der wissenschaftlichen u. angewandten Photographie. (Photographic Journ. 71. 274—80. Juli 1931.) LESZYNSKI.

Michio Miyata, *Über die Bedeutung der Chlorsilberkeime für die Empfindlichkeit photographischer Emulsionen*. Erwiderung auf die Kritik von LÜPPO-CRAMER (vgl. C. 1931. II. 368). Vf. ist der Ansicht, daß die Verss. von LÜPPO-CRAMER nicht als Beweis der völligen Abwesenheit von Cl im AgBr als Fremdkörper angesehen werden können, da die üblichen chem. Methoden nicht zum Nachweis von derartig kleinen Mengen Cl, wie sie als Empfindlichkeitskeime für das AgBr dienen, ausreichen. (Photogr. Industrie 29. 628—29. 17/6. 1931. Kyoto, Imperial Univ.) KLEVER.

H. H. Schmidt, *Über die Natur des latenten Bildes und der sogenannten Keimblöblegungen*. 1. Mitt. Nach einer zusammenfassenden Einleitung über die Bedeutung der Keimblöblegungsverss. für die Theorie des latenten Bildes werden Verss. an Chlor-, Brom-, Bromjod- u. Jodsilber-Emulsionen sowie an einer panchromat. u. einer orthochromat. Emulsion mitgeteilt. Die Verss. erstrecken sich auf die Zerstörung des latenten Bildes durch $K_2Cr_2O_7$, verschiedener Acidität (neutrale, schwefelsaure, salpetersaure, salzsaure u. essigsäure Lsg.) u. auf die Best. des Verhältnisses vom löslichen zum unl. Anteil des latenten Bildes. Aus den im Original wiedergegebenen Vers.-Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Rk. der Dichromatls. eine Funktion der pH u. der Art des Halogensilbers ist. (Photogr. Korrespondenz 67. 23—28. Aug. 1931. München, Wiss. Lab. d. Fa. O. PERUTZ.) LESZYNSKI.

A. Steigmann, *Über die mögliche Bedeutung von Chlorsilberspuren in Bromjodsilberemulsionen*. Nach der C. 1930. I. 159 referierten Theorie der opt. Sensibilisierung ist für die Entstehung des latenten Bildes eine Red. des AgBr selbst nicht als unbedingt notwendig anzunehmen. Nach dieser Theorie nimmt der Farbstoff die Lichtenergie auf, an den zur Red. disponierten Kristall-Lockerstellen wird Wasserstoff aktiviert bzw. werden Elektronen losgerissen, u. die am leichtesten reduzierbaren Ag-Salze, z. B. AgCl verbrauchen diese Elektronen unter Bldg. von neutralem Ag. Vf. überträgt nun die Anschauungen auf Systeme ohne Farbstoffe, indem er die Rolle des Farbstoffs dem Bromjodsilber zufallen läßt. Das Bromjodsilber aktiviert hiernach die Elektronen, durch die das AgCl reduziert wird. (Photogr. Industrie 29. 300. 18/3. 1931.) LESZYNSKI.

S. E. Sheppard und **E. P. Wightman**, *Wirkung des Mediums auf die photographische Empfindlichkeit*. III. *Wirkung von Natriumsulfid*. (II. vgl. C. 1929. I. 2612.) Im Gegensatz zu dem Verh. von KBr wirkt Na_2SO_3 bei Einw. vor der Belichtung stark empfindlichkeitsherabsetzend u. setzt in geringerem Maße die Entwicklungsfähigkeit bei Einw. nach der Belichtung herab. Ferner vermindert Na_2SO_3 den γ -Wert. Es ist anzunehmen, daß Na_2SO_3 auf die Empfindlichkeitszentren u. Keime des latenten Bildes einwirkt, während KBr in geringen Konz. vorwiegend während der Belichtung (Behinderung des Elektronenüberganges durch elektrostat. Felder) wirksam ist. Im Gegensatz zu den Effekten der Keimblöblegung kann also der Halogenacceptor Na_2SO_3 — ebenso wie KBr — auch desensibilisierend wirken. (Photographic Journ. 71. 281—87. Juli 1931. Rochester, N. Y.) LESZYNSKI.

K. Schocken und **L. Grebe**, *Über die photographische Wirkung durch Röntgenstrahlen ausgelöster Elektronen*. Die in einer auf einer photograph. Schicht aufliegenden Folie durch Röntgenstrahlen ausgelösten Sekundärelektronen verstärken die photograph. Wrkg. der Röntgenstrahlen. Verss. mit Al-, Cu- u. Pb-Folien ergaben — wie zu erwarten war —, daß mit abnehmender Wellenlänge die Elektronenwrkg. zunimmt.

Verss. mit Celluloid-Zwischenschichten zeigen, daß die gestreuten Röntgenstrahlen u. die erzeugten charakterist. Wellenstrahlen gegenüber den Elektronen nur von geringer Wrkg. sind. (Photogr. Korrespondenz 67. 21—23. Aug. 1931. Bonn.) LESZYNSKI.

J. Plotnikow, *Über Wärmeschattenphotographie und longitudinale Lichtstreuung*. (Vgl. C. 1931. II. 819. 537.) Verss. über Schattenphotographien mit Hilfe roter u. ultraroter Strahlen. Infolge eines starken Streueffektes sind die Konturen unscharf. (Photogr. Korrespondenz 67. 6—10. Aug. 1931. Zagreb, Univ., Physikal. Chem. Inst.) LESZYNSKI.

E. Pryce Woodward, *Lichthof und Emulsion, Belichtung und Entwicklung*. Vf. bespricht die Entstehung von Reflexions- u. Diffusionslichthof u. den Einfluß von Belichtung u. Entw. auf die Lichthofbildg. (Brit. Journ. Photography 78. 421—22. 17/7. 1931.) FRIESER.

A. Steigmann, *Gradations- und Empfindlichkeitssteuerung photographischer Emulsionen*. Bei gewissen Negativemulsionen werden Empfindlichkeit u. Gradation der Gesamtemulsion durch eine Voremulsion (Keimemulsion) weitgehend gesteuert. Diese Steuerung kommt offenbar durch die mehr oder minder ausgeprägte Heterodispersität der Keimhalogensilberkryställchen zustande. Die mehr oder minder ausgeprägte Heterodispersität der steuernden Voremulsion hat man durch die Art des Mischens in der Hand. Die Heterodispersität der Voremulsion in bezug auf das Halogensilber bzw. die Reifungskeime dürfte entsprechend der Krystallisationsaktivität der Halogensilberkeimkryställchen durch die weiteren Ag-Zugaben verstärkt werden. — Um überhaupt eine ausgeprägte Heterodispersität des Keimhalogensilbers u. der Reifungskeime schon in der Voremulsion zu erzielen, ist schon für die Voremulsion eine nicht zu geringe Silbermenge nötig, etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ des für Negativemulsionen nötigen Silbernitrat. Dieser erste Bruchteil des Ag, der die Voremulsion erzeugt, ist von größter Bedeutung für die Empfindlichkeit u. Gradation der Gesamtemul. (Photogr. Korrespondenz 67. 97—99. April 1931. Heidelberg.) KLEVER.

A. Steigmann, *Die potentiometrische Maßanalyse zur Überwachung der Emulsionsherstellung*. Vf. schlägt vor, folgende Vorgänge bei der Emulsionsherst. durch potentiometr. Maßanalyse zu überwachen: Emulsionswaschprozeß, Emulsionsherst. mit geringstem KBr-Überschuß, Emulsionsherst. mit zeitweilig geringem Silberüberschuß zwecks opt. Sensibilisierung von hohem Effekt u. Entfernung des Überschusses, Verbrauch des KJ. (Photogr. Industrie 29. 658. 24/6. 1931.) FRIESER.

Kart Bratring, *Der Sicherheitsfilm*. Vergleichende Unterss. über die mechan. Eigg. von Celluloid- u. Sicherheitsfilmen ergaben: Die Schrumpfung des Sicherheitsfilmes in den Entw.-Bädern ist etwas größer als die des Celluloidfilmes, doch wirkt sie prakt. nicht störend. Reißfestigkeit u. Anzahl der möglichen Knitterungen sind bei Sicherheitsfilmen um ca. ein Drittel kleiner als bei Celluloidfilmen, während die Dehnbarkeit um ca. ein Drittel größer ist. Unterss. im Projektor ergaben, daß Sicherheitsfilm nach 150—200 Touren dieselben Beschädigungen aufweist wie Celluloidfilm nach 300—500 Touren. In bezug auf Emulsionierbarkeit sind beide Filme gleichwertig, wenn auch bei Sicherheitsfilm besondere Vorsichtsmaßregeln angewendet werden müssen. (Kinotechnik 13. 237—42. 20/7. 1931.) FRIESER.

H. H. Schmidt, *Die Zerstörung von Pyrogallol- und Brenzcatechin-Entwicklern durch Mangansalze (Braunstein)*. Verss. des Vf. zeigten, daß der von DÜRR (C. 1931. I. 730) beobachtete Effekt der Zerstörung von Pyrogallol- u. Brenzcatechinentwicklern nicht bei allen Entwicklern dieser Art auftritt. Durch Erhöhung des Sulfitgeh. der Entwickler läßt sich die Zers. wirksam unterdrücken. (Photogr. Industrie 29. 707—08. 8/7. 1931. München, Wiss. Labor. d. Firma O. PERUTZ.) FRIESER.

Geoffrey Barton, *Entwickler für spezielle Zwecke*. Vf. teilt einige Entwicklerrezepte für Spezialzwecke mit: saurer Amidoltiefentwickler, Brenzcatechinentwickler, Entwickler für Unterexposition, Feinkornentwickler, Tankentwickler. (Brit. Journ. Photography 78. 380—81. 26/6. 1931.) FRIESER.

Lüppo-Cramer, *Papier-Entwickler ohne Alkali*. Vf. beobachtete, daß sich Metolhydrochinonlsgg. bei ein- bis zweiwöchentlichem Stehen an der Luft so verändern, daß man in ihnen wie in alkalihaltigen Bädern entwickeln kann. (Photogr. Industrie 29. 708. 8/7. 1931.) FRIESER.

Gustav Kail, *Ein Beitrag zum Gelbschleierproblem von Chlorsilberemulsionen*. Der bei der Entw. auftretende Gelbschleier besteht aus Silber, während der erst beim Fixieren mit Thiosulfat entstehende ein Gemisch von Silber u. Schwefelsilber ist. Die Löslichkeit von AgCl in 0,3%ig. NaCl-Lsg. ist bei Ggw. von Gelatine abhängig von

der Gelatinekonz. u. ist bei 7 $\frac{1}{2}$ % Gelatine ein Minimum. Bei einem Gelatinegeh. von 6,5—7% liegt auch für viele Chlorsilberpapiere das Optimum für Gelbschleierfreiheit. Außerdem wurde eine Beziehung zwischen Schichtdicke u. Gelbschleier festgestellt. (Photogr. Industrie 29. 789—92. 29/7. 1931.)
FRIESER.

H. Cuisinier, *Die Desensibilisierung während der Entwicklung*. Arbeitsvorschriften zur Desensibilisierung durch Zusatz von Phenolsafranin zum Entwickler. (Rev. Française Photographie 12. 203—4. 1/7. 1931.)
FRIESER.

—, *Desensibilisierung ohne Bedenken*. In letzter Zeit wurde in der Literatur vielfach die Ansicht geäußert, daß mit der Desensibilisierung ein großer Empfindlichkeitsrückgang verknüpft sei. Unterss. ergaben, daß die Desensibilisierung eine Verlängerung der Entwicklungszeit von 25—30% erfordert u. daß dann der Empfindlichkeitsrückgang gering u. nur bei starker Unterexposition in der Praxis merkbar ist. Durch die verlängerte Entw. wird ein kleiner, aber prakt. zu vernachlässigender Gradationsanstieg bewirkt. Rotes u. infrarotes Licht zerstören das latente Bild nach der Desensibilisierung, aber nur so lange sich die Platte noch nicht im Entwickler befindet. (Brit. Journ. Photography 78. 319—20. 29/5. 1931.)
FRIESER.

Henry W. Bennett, *Verstärkung eines sehr schwachen Bildes*. Arbeitsvorschriften für das Arbeiten mit Hg- u. K₂Cr₂O₇-Verstärker. (Brit. Journ. Photography 78. 405 bis 407. 10/7. 1931.)
FRIESER.

H. Westendorp, *Dunkelkammer-Mißerfolge in der heißen Jahreszeit*. Vf. behandelt u. a. folgende, besonders im Sommer auftretende Fehlererscheinungen u. deren Abhilfe; Schmelzen der Schicht durch zu h. Trocknen, harte Negative durch zu w. Entwickler, Ankleben der Abzüge an das Spanntuch der Trockenmaschine, Kräuseln der Schicht u. Blasenbildg. durch Temperaturunterschiede der Bäder, Blasenbildg. durch zu starkes Fixierbad, Flecke durch Fliegen- oder Bakterienfraß. (Photogr. Industrie 29. 654—55. 24/6. 1931.)
FRIESER.

W. Husse, *Diazverbindungen und Kupplungsfarben als Grundlage photographischer Kopierverfahren*. Kurze Besprechung der folgenden Verf.: Primulinprozeß, FEERSCHES Verf., Diazotypie nach ANDRESEN, Diazotypie nach SCHOEN, KALLES Lichtpausverf., Ozalidverf. nach KÖGEL-NEUENHAUS. (Farben-Chemiker 2. 199—200. Mai 1931. Berlin.)
LESZYNSKI.

Eastman Kodak Comp., Rochester, New York, übert. von: **Hans T. Clarke**, Rochester, *Optische Sensibilisatoren für photographische Schichten*. (A. P. 1 804 674 vom 2/2. 1926, ausg. 12/5. 1931. — C. 1928. II. 2091 [E. P. 292 374].)
HOMOLA.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Benno Homola** und **Rudolf Rosenthal**, Frankfurt a. M., *Desensibilisieren von photographischen Bromsilberschichten*. (A. P. 1 760 756 vom 20/12. 1927, ausg. 27/5. 1930. D. Prior. 15/6. 1927. — F. P. 650 786 vom 12/3. 1928, ausg. 11/2. 1929. D. Prior. 15/6. 1927. — C. 1928. II. 1644 [E. P. 292 140].)
GROTE.

Lage Farben-Photographie Auslands G. m. b. H., Hamburg (Erfinder: **E. A. Lage**), *Herstellung von Aufnahmeplatten, -filmen u. dgl. für die indirekte Dreifarbenphotographie*. (Russ. P. 11 312 vom 13/12. 1927, ausg. 30/9. 1929. — C. 1928. I. 876 [D. R. P. 453600].)
RICHTER.

E. Deghenghi und **F. Mravljak**, Linz und Laibach, *Polygraphische Reproduktion*. (Ung. P. 88 573 vom 28/6. 1924, ausg. 15/10. 1930. D. Prior. 15/11. 1923. — C. 1926. I. 2423 [F. P. 597 960].)
G. KÖNIG.

Kalle & Co., A.-G., Wiesbaden-Biebrich (Erfinder: **Maximilian Paul Schmidt**, **Rudolf Zahn** und **Wilhelm Krieger**, Wiesbaden-Biebrich), *Herstellung von Gerbbildern, die durch Bichromat oder ähnlich wirkende Stoffe hervorgerufen werden*. (D. R. P. 522 636 Kl. 57b vom 23/8. 1927, ausg. 13/4. 1931. — C. 1929. II. 2630 [F. P. 659 749].)
GROTE.

Ernst Angerer, *Wissenschaftliche Photographie. Eine Einf. in Theorie u. Praxis*. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1931. (VIII, 185 S.) gr. 8°. M. 11.—; geb. M. 12.80.

Kurt Laubenheimer, *Lehrbuch der Mikrophotographie und Mikroprojektion*. 2., vollst. umgearb. u. verm. Aufl. Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg 1931. (XII, 272 S.) gr. 8°. M. 18.—; geb. M. 20.40.